



**Pedro Tiago
Silva Pinto**

**IMPLEMENTAÇÃO DE MELHORIAS NOS
REQUISITOS DE GESTÃO E TÉCNICOS NO LCA**



**Pedro Tiago
Silva Pinto**

IMPLEMENTAÇÃO DE MELHORIAS NOS REQUISITOS DE GESTÃO E TÉCNICOS NO LCA

Relatório de Estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica da Dra. Joana Coimbra, Coordenadora da Qualidade do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro e da Doutora Eduarda Pereira, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão.

o júri

presidente

Doutor Artur Manuel Soares da Silva

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Ricardo Jorge Neves Bettencourt da Silva

Investigador no Centro de Ciências e Materiais da Universidade de Lisboa

Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira

Professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro (Orientadora)

agradecimentos

Em primeiro, quero agradecer à Professora Eduarda Pereira por me ter permitido a realizar este trabalho e por todas as suas propostas de melhoria.

Quero agradecer à Joana Coimbra pela paciência e dedicação na minha orientação na realização deste trabalho, e pela disponibilidade em encontrar respostas a todas as minhas perguntas durante este ano letivo.

À Lina Carvalho quero deixar aqui o meu reconhecimento por toda a sua ajuda e por tolerar a chuva de dúvidas provocada pela minha pessoa.

Quero aqui deixar a minha gratidão ao Dr. Eugénio pelo tempo dispensado no esclarecimento das minhas questões acerca da validação de métodos e da operação do ICP-MS.

Ao César Tavares quero agradecer toda a disponibilidade e tempo gasto na resposta a todos os meus pedidos de socorro dentro da “dimensão do microsoft office” e a todas as minhas dúvidas acerca da “ciência da validação”.

Ao Rui Monteiro fico grato pela sua disponibilidade e prontidão na resposta às minhas dúvidas laboratoriais.

Ao LCA, como um todo, quero agradecer por todos os conhecimentos e experiencia adquiridos ao longo deste ano.

Por fim, tenho de deixar um agradecimento especial aos meus pais e irmão por todo o seu apoio ao longo deste ano, pois sem ele não seria possível alcançar este objetivo pessoal.

palavras-chave

NP EN ISO/IEC 17025, acreditação laboratórios de ensaio, Laboratório Central de Análises, requisitos de gestão, requisitos técnicos, validação de métodos, ICP-OES, ICP-MS

resumo

O Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro é um laboratório acreditado que presta serviços de análises interna e externamente. Este estágio realizou-se no LCA e teve por objetivos a avaliação dos requisitos de gestão e técnicos da norma NP EN ISO/IEC 17025. O LCA tem a particularidade de ser um laboratório acreditado num contexto universitário.

Com o objetivo de melhorar o sistema de gestão da qualidade do LCA foram revistos e avaliados diversos procedimentos e o Manual da Qualidade, verificando a sua conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025. Nesta análise foram identificadas 16 constatações (oportunidades de melhoria e não conformidades). Para cada constatação identificada foi proposta a respetiva resolução, com o objetivo de tornar mais eficaz o sistema de gestão da qualidade do LCA.

Os procedimentos técnicos de verificação intermédia das balanças e das micropipetas também foram analisados, tendo como referência a norma NP EN ISO/IEC 17025 e algumas recomendações internacionais. Desta análise aos procedimentos resultaram 11 propostas de melhoria, com o objetivo de tornar a realização da verificação do estado de calibração destes equipamentos mais eficaz.

Neste trabalho foi também realizado o estudo de validação de três métodos. Na validação foram avaliados diferentes parâmetros de desempenho, nomeadamente a seletividade, o limite de deteção, o limite de quantificação, o intervalo de trabalho, a sensibilidade analítica, a veracidade, a precisão e a incerteza. Os métodos analíticos validados foram a quantificação de Ca por ICP-OES, quantificação de Mg por ICP-OES e a quantificação de Sb por ICP-MS, em águas de consumo. A validação destes métodos teve como objetivo a sua posterior acreditação.

O trabalho realizado neste estágio permitiu uma reavaliação ao sistema de gestão do LCA. As oportunidades de melhoria e as não conformidades identificadas (de gestão e técnicas) permitiram melhorar o sistema de gestão da qualidade, tornando-o mais eficaz e em conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025. As metodologias validadas irão aumentar o âmbito de acreditação do LCA, permitindo assim ao laboratório dar uma resposta mais completa e com qualidade aos seus clientes. Pretende-se que a otimização de procedimentos e de práticas laboratoriais, juntamente com as novas metodologias validadas, aumente a carteira de clientes do LCA.

keywords

NP EN ISO/IEC 17025, accredited testing laboratories, Laboratório Central de Análises, management requirements, technical requirements, methods validation, ICP-OES, ICP-MS

abstract

The Laboratório Central de Análises (LCA) of the University of Aveiro is an accredited laboratory that provides in-house analysis services for externally and internally customers. This internal ship performed in the LCA, whose goals of the work are within the scope of the laboratory accreditation, is based on the assessment of technical and management requirements of the standard NP EN ISO / IEC 17025. The LCA has the distinction of being an accredited laboratory in a university context.

In order to improve the LCA's quality management system several procedures and the Quality Manual were reviewed and evaluated, checking its compliance with the standard NP EN ISO / IEC 17025. This work identified 16 findings (improvement opportunities and non-compliance). For each one it was proposed the respective resolution, in order to make more effective the LCA's quality management system.

The technical procedures for the intermediate verification of the balances and micropipettes were also analyzed in reference to the NP EN ISO / IEC 17025 and some international recommendations. This analyze resulted in 11 proposals for improvements to be implement that aim to carry out the verification of calibration more effective for both devices.

In this work it was also made a study of methods validation, in which different performance parameters were evaluated, including selectivity, limit of detection, limit of quantification, concentration working range, analytical sensitivity, trueness, accuracy and uncertainty. The validated analytical methods were the quantification of Ca by ICP-OES, the quantification of Mg by ICP-OES and the quantification of Sb by ICP-MS, all in drinking water matrix. The validation of these methods aims accreditation.

The work done at this internal ship allowed a deep reassessment of LCA's management system. The improving opportunities of management and techniques allowed to improve the quality management system, becoming it more effective and in accordance with the NP EN ISO/IEC 17025. The validated methodologies will increase the accredited chemical elements for analysis, allowing the LCA to give a more complete response with much quality to its customers. It is intended that the optimization of the procedures and the laboratory practices, together with the new validated methods can increase the number of LCA's customers.

Índice

I.1. O Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro	1
I.2. Objetivos do trabalho de Estágio no LCA	2
I.3. Organização Internacional de Normalização	3
I.4. Instituto Português da Qualidade	5
I.5. Instituto Português de Acreditação	7
I.6. A norma NP EN ISO/IEC 17025	7
I.7. Acreditação de laboratórios de ensaio	12
I.8. A implementação da norma ISO/IEC 17025 nas Universidades	15
I.9. Qualidade da água destinada ao consumo humano	16
I.10. Legislação que regula as águas de consumo humano	17
I.11. Técnicas instrumentais de análise com plasma acoplado indutivamente	17
I.11.1. Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente	17
I.11.2. Espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente	19
I.12. Validação de métodos de ensaio	21
II. Trabalho realizado no LCA	23
II.1. Trabalho realizado no âmbito da avaliação dos requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025	23
II.1.1 Análise do Manual da qualidade e dos procedimentos de gestão	23
II.1.2. Análise dos procedimentos de verificação intermédia das micropipetas e das balanças	28
II.1.2.1. Verificação intermédia das micropipetas	29
II.1.2.2. Verificação intermédia das balanças	32
II.2. Validação de métodos - Resultados	36
II.2.1. Materiais e métodos	37
II.2.2. Validação do método de quantificação de cálcio (Ca) em águas de consumo por ICP-OES	38
II.2.2.1. Intervalo de concentrações de trabalho	38
II.2.2.2. Sensibilidade analítica	42
II.2.2.3. Limite de deteção e limite de quantificação	43

II.2.2.4. Seletividade	46
II.2.2.5. Veracidade	49
II.2.1.6. Precisão	51
II.2.2.7. Incerteza de medição	59
II.2.3. Resumo da validação dos métodos e sua interpretação	63
III. Conclusões	69
IV. Referências	71

I.1. O Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro

O trabalho apresentado neste documento refere-se a um estágio realizado no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro (UA), no âmbito do Mestrado em Química.

O LCA foi criado a 31 de Maio de 1995 por deliberação do senado da Universidade de Aveiro, como uma unidade funcional da mesma instituição, conforme despacho normativo nº 51/97, publicado no diário da república nº 99 de 29 de Abril de 1997. Mais recentemente, o LCA passou a unidade executiva de acordo com o despacho nº 14-REIT/2012, de 29 de Junho de 2012, homologado pelo despacho normativo nº 18A/2009, de 30 de Abril, publicado no diário da república n.º 93, 2ª série, de 14 de Maio de 2009. Assim, a Universidade de Aveiro é a entidade legal que representa o LCA.

O LCA tem como principais atividades a realização de análises para a quantificação de metais por *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (ICP-OES) e *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS), para a caracterização de materiais por difração de raios-X, para a caracterização isotópica de matrizes naturais e sintéticas com *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) e para o diagnóstico molecular para aquaculturas. O LCA presta serviços de análise a clientes internos da UA e a clientes externos.

O LCA iniciou o processo de acreditação em Setembro de 2009 com o auxílio dos serviços de consultadoria do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV). A primeira auditoria interna foi realizada em Setembro de 2010 e o processo completo para a concessão da acreditação foi submetido ao IPAC em Julho de 2011. Em Outubro de 2012 o laboratório foi submetido à sua primeira auditoria externa e a 18 de Fevereiro de 2013 foi concedida a acreditação ao LCA, com a consequente emissão do anexo técnico com referências aos ensaios sob acreditação: quantificação de Al, Cr, Ni, Cd e Pb por ICP-MS em águas de consumo, quantificação de Fe, Mn e Na por ICP-OES em águas de consumo e determinação de Cu e Zn por ICP-OES em águas naturais. Em Julho de 2013 realizou-se uma nova auditoria interna tendo em vista o acompanhamento da acreditação e a preparação para uma extensão. A auditoria externa realizou-se em Outubro de 2013 e em Janeiro de 2014 foi emitido um novo anexo técnico com novos ensaios sob acreditação: quantificação em solos de Cu, Co, Cd e Pb por ICP-MS e de Mn, Ni, Zn e Cr por ICP-OES.

Em 2014, o objetivo consistiu na alteração do âmbito da acreditação para a descrição flexível global. Com a acreditação flexível global o laboratório pode definir e gerir uma lista de ensaios sob acreditação, dentro do enquadramento de competência dado pelo anexo técnico (IPAC DRC005, 2012). Os ensaios acreditados do LCA têm flexibilidade ao nível dos parâmetros, sendo por isso possível, após validação prévia de um ensaio acreditado para uma técnica e uma matriz definida, adicionar a quantificação de outros elementos. O laboratório teve a auditoria interna em Julho de 2014 e a auditoria externa realizou-se em Outubro de 2014. Desde Fevereiro de 2015 o LCA tem o âmbito da acreditação flexível global para a quantificação de qualquer elemento em águas de consumo por ICP-MS e por ICP-OES e em águas naturais por ICP-OES.

I.2. Objetivos do trabalho de Estágio no LCA

O presente trabalho enquadrou-se nos objetivos do LCA de 2014 e de 2015, definidos anualmente, nomeadamente o de receber no LCA alunos em Estágios e apoiar a sua formação na área do controlo da qualidade.

O tema proposto para este trabalho no LCA deveu-se à necessidade de auxílio ao pessoal da gestão e técnico, devido ao número cada vez mais reduzido de colaboradores que esta unidade tem vindo a ter. Foi identificada a necessidade de apoio à coordenadora da qualidade na preparação das auditorias e na verificação do cumprimento de todo o sistema de gestão com os requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025. No que diz respeito ao cumprimento dos requisitos técnicos houve a necessidade de validar mais elementos nas metodologias acreditadas.

Os objetivos específicos para este estágio que se realizou no LCA foram:

- Aprofundar conhecimentos sobre o Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) e sobre o processo de acreditação do LCA, no contexto da norma NP EN ISO/IEC 17025.
- Verificar se as práticas e procedimentos do SGQ do LCA estão em conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025, satisfazendo todos os requisitos de gestão e técnicos (ponto 4.1.2. da norma).
- Verificar se os métodos e procedimentos implementados são eficazes na avaliação da calibração das balanças e micropipetas, de modo a cumprir o requisito 5.5. – Equipamento, da norma NP EN ISO/IEC 17025, nomeadamente o que diz respeito à verificação da calibração (ponto 5.5.2. da norma).

- Rever os procedimentos de verificação intermédia das micropipetas e das balanças tornando-os mais eficazes.

- Realizar o estudo de validação de acordo com o requisito 5.4.5 – Validação de métodos da norma NP EN ISO/IEC 17025, para a quantificação de antimónio (Sb) por ICP-MS, quantificação de cálcio (Ca) por ICP-OES e quantificação de magnésio (Mg) por ICP-OES para a matriz água de consumo.

I.3. Organização Internacional de Normalização

A Organização Internacional de Normalização (ISO) é a organização com maior número de normas de aplicação voluntária, tendo já publicado mais de 19 500 [1] normas internacionais. com utilização nas mais diferentes áreas, tais como indústria, ambiente e saúde. A ISO é uma organização não-governamental, independente e composta por 165 [1] organizações de normalização, cada uma oriunda de um país diferente, uma vez que só pode haver um membro da ISO por país. O Instituto Português da Qualidade (IPQ) é a organização que representa Portugal na ISO.

A ISO surgiu devido à necessidade de uma uniformização internacional para os padrões industriais. Em 1946 representantes de 25 países reuniram em Londres e decidiram fundar uma nova organização internacional responsável pela produção de normas. No ano seguinte esta nova organização, a ISO, tem início de atividade. Os fundadores verificaram que a tradução do nome da organização para línguas diferentes resultava em acrónimos naturalmente diferentes e por isso uniformizaram para a palavra “ISO”, pois deriva da palavra grega *isos* que significa igual. O nome ISO passou a ser associado a esta organização a nível mundial e todas as normas elaboradas por esta organização têm a referência ISO.

Os membros desta instituição estão organizados em plenos, correspondentes e assinantes. Os membros plenos participam na elaboração das normas e deliberam sobre questões técnicas e políticas. Estes membros estão autorizados a traduzir e a transpor as normas para as realidades nacionais, bem como fazer a sua comercialização. Os membros correspondentes acompanham a produção das normas e as votações técnicas e políticas. À semelhança dos membros plenos, estes também podem adotar e vender as normas a nível nacional. Os membros assinantes são informados acerca das atividades da ISO, não podendo no entanto adotar nem vender normas. A distinção de membros nestas três classes

auxilia a entrada de membros com menos conhecimentos no âmbito da normalização. É o caso de membros oriundos de países em desenvolvimento, em que este tipo de organização permite que absorvam o conhecimento já adquirido e também se tornam aptos a implementar as normas nas respetivas realidades nacionais de forma mais rápida. Atualmente há 119 membros plenos, 42 membros correspondentes e 4 membros assinantes. O IPQ é membro pleno desde 1949 [1].

A ISO é gerida através de uma estrutura hierárquica de grupos de trabalho. No topo desta hierarquia está a assembleia geral composta por todos os dirigentes e por todos os membros. A assembleia geral reúne uma vez por ano e a sua função é definir as metas principais para a organização. No nível seguinte da hierarquia existe o conselho ISO que tem a tutela da maioria dos assuntos de administração. Este conselho reúne-se duas vezes ao ano e é constituído por 20 membros plenos, os dirigentes da ISO e os presidentes das comissões de desenvolvimento da política da instituição. Os presidentes das comissões de desenvolvimento da política têm como finalidade fornecer orientação em matérias mais específicas. Os 20 membros pertencentes ao conselho ISO são designados por votação e a representatividade é salvaguardada pelo uso de um sistema de eleição rotativa. Num nível inferior da hierarquia encontra-se o conselho de gestão técnica, que tem a responsabilidade de gerir o trabalho técnico, nomeadamente as atividades das comissões técnicas e dos conselhos consultivos estratégicos. Os conselhos consultivos estratégicos emitem pareceres sobre questões técnicas complexas e são criados de acordo com as necessidades. As comissões técnicas são os grupos de trabalho onde se procede à elaboração e revisão das normas, estando organizadas por áreas, como por exemplo a qualidade da água. A constituição dessas comissões é realizada tendo por base as indicações dos membros da ISO, por isso as normas são redigidas por pessoas e entidades com conhecimento de causa, nomeadamente representantes do sector produtivo, dos consumidores, de organizações não-governamentais, entre outras. Atualmente há 293 [1] comissões técnicas. A gestão diária de toda esta grande estrutura que é a ISO é garantida por uma secretaria-geral, sediada em Genebra (Suíça) e chefiada por um secretário-geral.

O processo de elaboração de novas normas é iniciado pela solicitação da parte interessada, como grupos de produtores, grupos de consumidores ou outras entidades, pois a ISO nunca desenvolve normas por iniciativa própria. A necessidade de uma nova norma deve ser comunicada ao membro nacional e, este, por sua vez, transmite à ISO que analisa

a viabilidade do pedido. Caso a ISO aceite a solicitação, o processo é conduzido a uma comissão técnica existente que já trabalhe na mesma área. Se não houver nenhuma comissão técnica no âmbito da nova norma, é criado um novo grupo de trabalho, denominada comissão de projeto. A comissão responsável pela nova norma começa a redigir um texto até atingir o consenso. De seguida, o texto, agora designado projeto de norma internacional, é analisado, comentado e votado por todos os membros plenos. Se o documento for aprovado, a comissão responsável elabora um texto final, tendo em consideração os comentários efetuados pelos membros e a esse novo documento é dado o nome de projeto final de norma internacional. Este último documento, vai a uma votação final por parte dos membros plenos e se for aprovado, é publicado pela secretaria-geral como norma internacional.

Na elaboração de algumas normas, a ISO colabora com a Comissão Eletrotécnica Internacional (IEC). A IEC é a organização com maior número de normas internacionais para tecnologias elétricas, eletrónicas e outras relacionadas. Deste trabalho conjunto, de reunião do conhecimento e da experiência de ambas as organizações, resultam normas com um carácter relevante superior [2].

I.4. Instituto Português da Qualidade

O Instituto Português da Qualidade (IPQ) é o instituto público responsável pela coordenação do Sistema Português da Qualidade (SPQ), é a instituição nacional de metrologia e é também o organismo nacional de normalização, nos termos da sua lei orgânica aprovada pelo Decreto-Lei 71/2012, de 21 de março, alterado pelo Decreto-Lei n.º 80/2014, de 15 de maio.

O IPQ também tem funções no domínio regulamentar, pois fiscaliza o cumprimento de diretiva, normas e regras técnicas oriundas da União Europeia e da Organização Mundial do Comércio.

O SPQ é composto por entidades e organizações que atuam de forma estruturada e em conjunto. Este sistema recorre a regras, procedimentos e princípios aceites internacionalmente, que têm como objetivo desenvolver a qualidade em Portugal [3]. O SPQ tem três subsistemas: normalização, qualificação e metrologia. O subsistema da normalização é aquele que engloba as atividades responsáveis pela elaboração de normas e de documentos normativos de contexto nacional, europeu ou internacional. O subsistema

da qualificação é aquele que engloba as atividades de avaliação da conformidade, reconhecimento de competências, certificação e acreditação. É de destacar que a função de acreditação não recai sobre o IPQ, mas sim sobre o Instituto Português de Acreditação (IPAC). O subsistema de metrologia é aquele que salvaguarda o rigor, a exatidão, a comparabilidade e a rastreabilidade, no contexto nacional e internacional, das medições executadas e o desenvolvimento, produção e manutenção dos padrões das unidades de medida.

Como organismo nacional de normalização é ao IPQ que cabe a dinamização da elaboração e a aprovação de normas e de documentos normativos portugueses. A adoção de normas e de documentos normativos internacionais também faz parte das suas responsabilidades. Todas as normas elaboradas ou adotadas pelo IPQ contêm a sigla NP (norma portuguesa) e todos os outros documentos normativos elaborados ou adotados pelo IPQ contêm a sigla DNP (documento normativo português). Dentro do IPQ quem coordena o subsistema da normalização é o Departamento de Normalização e a atividade normativa é da responsabilidade dos Organismos de Normalização Setorial (ONS). Cada uma destas entidades trabalha num determinado âmbito, tais como ambiente, manutenção industrial entre outros. Em cada âmbito elas executam as mais diversas funções, tais como coordenação das Comissões Técnicas (CT) que estão sob a sua alçada, elaboração de documentos normativos, emissão de pareceres, participação em reuniões internacionais e a dinamização de atividades normativas [3]. Sempre que haja alguma entidade que esteja disponível para elaborar normas numa área para a qual ainda não exista um ONS responsável por ela, o IPQ cria um Organismo Gestor de Comissão Técnica (OGCT), com o apoio da entidade solicitadora. O OGCT tem as mesmas responsabilidades de um ONS mas apenas pode gerir uma CT. As CT são os órgãos técnicos encarregados de produzir a maior parte dos documentos normativos, de emitir pareceres e de acompanhar as congéneres CT, que trabalham no mesmo domínio a nível internacional [3]. As CT são constituídas por entidades voluntárias, interessadas na matéria e com conhecimentos reconhecidos na mesma. As entidades envolvidas devem ser representativas dos interesses socioeconómicos que rodeiam o sector.

Internacionalmente o IPQ é o representante de Portugal nas seguintes organizações: Comité Europeu de Normalização (CEN), no Comité Europeu de Normalização Eletrotécnica (CENELEC), na Comissão Eletrotécnica Internacional (IEC), na Conferência

Geral de Pesos e Medidas (CGPM), na Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML), e na Organização Internacional de Normalização (ISO) [3]. A participação do IPQ nestas organizações permite que este esteja sempre atualizado, o que é fundamental no desempenho adequado das suas funções.

I.5. Instituto Português de Acreditação

O Instituto Português de Acreditação (IPAC) é o organismo nacional de acreditação de acordo com o Decreto-lei n.º 23/2011, de 11 de Fevereiro e com o Regulamento (CE) n.º 765/2008. Qualquer laboratório que esteja situado no território português com métodos acreditados ou com pretensão de aceder à acreditação terá que cumprir com as orientações deste instituto, que regulam a atividade de acreditação (IPAC DRC001, 2012; IPAC DRC002, 2013)

O IPAC é coordenado pelo Conselho Diretivo, com apoio de serviços subcontratados externamente. O IPAC tem um Conselho Consultivo, em conformidade com Regulamento Geral de Acreditação (DRC001), com o objetivo de supervisionar a imparcialidade do seu trabalho, de fornecer aconselhamento estratégico e de tratar dos processos de recurso fruto do trabalho de acreditação. O IPAC tem também comissões técnicas que prestam aconselhamento técnico [4].

A nível internacional o IPAC é membro da Cooperação Europeia para a Acreditação (EA), da Cooperação Internacional de Acreditação de Laboratórios (ILAC) e do Fórum da Acreditação Internacional (IAF). O IPAC é signatário de todos os acordos de reconhecimento mútuos destas organizações [4].

I.6. A norma NP EN ISO/IEC 17025

Em 1999 foi publicada pela primeira vez a norma ISO/IEC 17025, que resultou do trabalho conjunto da ISO e da IEC. A sua elaboração e publicação deveu-se à inexistência de uma norma internacional com os requisitos necessários para que laboratórios que realizassem ensaios e/ou calibrações pudessem comprovar a sua competência técnica (Valle, 2001). Em 2005 a ISO/IEC 17025 foi revista para integrar a ISO 9001. A ISO 9001 é a norma que contém os requisitos para um sistema de gestão da qualidade e foi atualizada em 2000. Com esta revisão a norma ISO/IEC 17025:2005 estabelece um sistema de gestão com todos os requisitos técnicos necessários ao bom funcionamento de um laboratório. A

ISO/IEC 17025:2005 foi posteriormente aprovada por organismos de normalização europeus e traduzida para português pelo IPQ, originando a norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, que está em vigor atualmente em Portugal.

A norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 é composta por requisitos de gestão e requisitos técnicos que os laboratórios de ensaio e calibração têm de implementar no seu laboratório e constar em documentos do sistema de gestão da qualidade. Estes requisitos são genéricos para permitir que qualquer laboratório, independentemente da sua dimensão ou área de atividade, consiga implementar a norma. Cabe ao laboratório encontrar as melhores estratégias e procedimentos para transpor a norma para a sua realidade. Segue-se uma exposição genérica dos requisitos da norma.

No que diz respeito à organização todos os laboratórios têm de ter uma entidade jurídica própria ou o laboratório tem de estar inserido numa entidade que a possua. A política do laboratório deve ser aquela que melhor garanta a manutenção da competência técnica e a confidencialidade da informação dos clientes. Toda a organização deve estar consciente da importância da satisfação dos clientes. Tem de existir em todos os laboratórios um documento chamado Manual da Qualidade, que terá de conter a política da qualidade e os objetivos do laboratório, bem como as funções e as responsabilidades do gestor da qualidade e dos gestores técnicos. As funções e as relações hierárquicas entre todos os colaboradores devem ser claras, para evitar conflitos de interesses (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

O sistema de gestão tem de estar devidamente organizado e documentado em procedimentos, impressos e registos. A documentação do sistema de gestão tem de ser comunicada, compreendida e disponibilizada aos colaboradores. Os colaboradores devem possuir a autoridade e os meios adequados para implementar, sustentar, corrigir e melhorar o sistema de gestão. A gestão de topo deve comprovar o empenho na implementação, manutenção e melhoria contínua do sistema de gestão. Tem de existir um gestor da qualidade com acesso direto à gestão de topo, encarregado de supervisionar e gerir o sistema de gestão. O sistema de gestão deverá ser continuamente melhorado, recorrendo a todos os meios disponíveis (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Deve existir um procedimento escrito para o controlo de todos os documentos e registos existentes no laboratório, para prevenir o uso de documentos inválidos e/ou desatualizados. Esse procedimento deve também promover a análise periódica e

consequente alteração dos documentos. Nele deve constar a recolha, a indexação, o acesso, o arquivo, o armazenamento, a manutenção e a eliminação. O laboratório deverá garantir a segurança e a confidencialidade de todos os registos (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Também deve estar documentado num procedimento a forma de análise de consultas, propostas e contratos com clientes. As condições do contrato, assim como os métodos a utilizar, devem ser comunicados e compreendidos pelo cliente, para aumentar a sua satisfação. O laboratório tem de possuir os meios para cumprir as condições acordadas (NP EN ISO/IEC 17025, 2005). Na situação em que o laboratório tenha que subcontratar trabalho, deve sempre recorrer a entidades de competência demonstrada, preferencialmente, pela acreditação. Deverá existir um histórico das entidades subcontratadas, bem como dos resultados obtidos, de forma de comprovar a competência dos seus trabalhos. O cliente deverá sempre ser informado acerca da existência de trabalho subcontratado (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Deverão existir procedimentos estabelecidos para a seleção e aquisição de produtos e serviços que afetem a qualidade dos ensaios/calibrações. Os produtos antes de serem utilizados têm de ser verificados para avaliar se cumprem com as características descritas. A elaboração de registos dos fornecedores e das verificações permite proceder à avaliação de fornecedores e perceber quais são os fiáveis. É necessário também um procedimento onde se descreva o processo de armazenamento dos reagentes (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Na consulta do cliente e durante as execuções dos trabalhos todo o laboratório deve mostrar-se cooperativo. A manutenção de uma boa comunicação é essencial à satisfação do cliente, como por exemplo, comunicar imprevistos que afetam o contrato. Desta interação o laboratório poderá obter opiniões e críticas que poderão ajudar a melhorar os seus serviços (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

O laboratório deverá submeter-se a uma auditoria interna em ciclos de 1 ano, de modo a confirmar a manutenção da conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025. A auditoria deve ser realizada segundo um plano e um procedimento previamente definidos. Os auditores deverão ter evidente qualificação e experiência. Sempre que possível os auditores devem ser exteriores ao laboratório, para garantir a imparcialidade. As não conformidades identificadas devem ser alvo de análise, segundo um procedimento, e assim

se poderem adotar as melhores estratégias para a sua resolução e prevenção (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Todas as não conformidades, trabalho não conforme e reclamações, devem ser devidamente registadas. A sua resolução tem de seguir uma determinada política e estar definida num procedimento (NP EN ISO/IEC 17025, 2005). Deve ser designado um colaborador para a gestão do trabalho não conforme, para a avaliação da sua importância, para a aplicação de devida correção, para a decisão de aceitação desse trabalho e para a comunicação ao cliente do sucedido, caso se justifique (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Para eliminar as causas de não-conformidades devem ser implementadas ações corretivas. As ações corretivas devem ser implementadas segundo uma determinada política e um procedimento. Este procedimento tem de ter descrito a análise de causas, ou seja, a investigação da origem dos problemas. Das conclusões dessa análise tem de resultar as ações corretivas, que deverão ser implementadas pelos responsáveis designados para tal. É fundamental que o laboratório identifique claramente qual o resultado final destas ações, de modo a poder fazer a avaliação de eficácia das ações corretivas implementadas (NP EN ISO/IEC 17025, 2005). As ações preventivas têm o objetivo de evitar futuras não-conformidades. As ações preventivas devem ser implementadas e acompanhadas segundo um plano de ação, que deve incluir a avaliação de eficácia. Todo este processo deve constar num procedimento previamente estabelecido (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

A gestão de topo deve promover reuniões de revisão das atividades do laboratório, de 12 em 12 meses. Estas reuniões devem seguir um programa antecipadamente elaborado. Nestas reuniões é avaliado o sistema de gestão e a competência técnica, mas são também propostas alterações e melhorias (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

O laboratório deverá garantir que todos os seus colaboradores são qualificados para as tarefas pelas quais são responsáveis, através da formação e experiência adequadas e/ou das competências demonstradas. Cabe definir quais as exigências de formação e experiência que cada função requer à gestão do laboratório. De acordo com a política, procedimentos e atividades do laboratório são identificadas as necessidades de formação do pessoal. Essa formação tem de ser sempre avaliada no que diz respeito à sua eficácia (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

As condições ambientais dentro das instalações do laboratório não podem afetar negativamente os ensaios e/ou calibrações. As condições ambientais ou características das

instalações com potencial para influenciarem um determinado ensaio e/ou calibração devem ser documentadas e registadas, sempre que se realizam esse tipo de medições. O laboratório deve garantir a separação de atividades inconciliáveis e a restrição de acesso às áreas do laboratório que são críticas para a qualidade das medições. O laboratório não deve negligenciar a arrumação e a limpeza das suas instalações (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Para satisfazer as expectativas dos clientes os métodos seleccionados devem ser normalizados ou validados internamente e as medições devem ser apresentadas com a incerteza associada (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

O laboratório tem de possuir todo o equipamento necessário á execução das atividades a que se propõe. Todos os equipamentos deverão ter procedimentos que assegurem a segurança e o manuseamento, o transporte, o armazenamento, a utilização e manutenção do próprio equipamento, o que contribui para a sua preservação. A calibração dos equipamentos tem de cumprir um plano previamente estabelecido. O equipamento que demonstre mau funcionamento tem de ser corretamente sinalizado, para evitar o seu uso até à sua reparação e verificação (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Os laboratórios devem garantir que as suas medições são rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI). Para tal os laboratórios devem recorrer a padrões e a serviços de calibração competentes, com capacidade de medição e rastreabilidade. Quando a rastreabilidade das medições nas unidades SI é impossível, então, deve-se recorrer a materiais de referência certificados, métodos especificados e/ou padrões consensuais. Tendo como objetivo a conservação de padrões e materiais de referência devem existir procedimentos para o seu transporte, armazenamento e utilização (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

A amostragem é o ato de recolher uma parte de um conjunto maior, mas garantindo que essa parte, a amostra, é representativa do todo. O laboratório tem de elaborar planos de amostragem antecipadamente, que devem estar disponíveis para consulta. O plano de amostragem deve ter como base métodos estatísticos, sempre que possível (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

É também importante que o laboratório tenha procedimentos para o transporte, receção, manuseamento, proteção, armazenamento, conservação e posterior eliminação dos artigos a ensaiar. (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

A qualidade dos resultados tem de ser salvaguardada pelo cumprimento dos procedimentos de controlo de qualidade e pela análise dos consequentes registos efetuados. Esta análise comprova a validade dos métodos utilizados. Sempre que da análise anterior resulte o incumprimento dos parâmetros definidos, o laboratório deverá fazer o que está ao seu alcance e evitar trabalho não conforme (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

Os resultados de ensaios e calibrações devem ser exibidos de uma forma exata, clara, inequívoca e objetiva, em concordância com as instruções do método de ensaio. Os resultados devem ser comunicados sobre a forma de relatório de ensaio. Nele deve constar toda a informação requerida pelo cliente e as informações que caracterizaram o método utilizado. A existência de opiniões e interpretações na apresentação de resultados deve estar bem identificada e o seu fundamento tem de ficar registado (NP EN ISO/IEC 17025, 2005).

I.7. Acreditação de laboratórios de ensaio

O desenvolvimento das vias de informação e de comunicação obrigaram a maioria das empresas a estar no mercado globalizado. Este trouxe potenciais clientes mas também maior concorrência, com empresas de dimensões e contextos diferentes. As empresas bem-sucedidas apostaram na competitividade e na satisfação dos seus clientes, através do aumento da qualidade dos produtos ou serviços oferecidos (Khodabocus 2011; Tawfik e Abdel-Fatah 2011). Também os governos têm dado maior importância à qualidade, essencialmente por motivos de segurança, nomeadamente na alimentação, na saúde ou no ambiente. Por sua vez, as empresas são obrigadas a demonstrar a qualidade dos seus produtos ou serviços (Carneiro e Vasconcelos 2011; Chung et al. 2006). O interesse da sociedade pela qualidade conduziu ao desenvolvimento de métodos que indicam quais as entidades que oferecem esse requisito. Assim, surgiram ferramentas da qualidade tais como a certificação e a acreditação. A distinção entre certificação e acreditação reside no facto da certificação garantir apenas a conformidade de um sistema de gestão da qualidade, enquanto a acreditação também indica a existência de competência técnica. O recurso à certificação e à acreditação por parte das organizações é voluntária, sendo, portanto, uma opção de estratégia (Cortez 1999; EURACHEM/WELAC 1993; NP EN ISO 9000:2005; NP EN ISO 9001:2008; NP EN ISO/IEC 17000:2004)

No âmbito dos laboratórios de ensaio, a demonstração da prestação de serviços de qualidade é realizada através da acreditação. Neste contexto, a acreditação é o reconhecimento formal por uma autoridade habilitada da competência técnica de um laboratório na realização de ensaios ou calibrações (ISO/IEC, 1996). O termo competência refere-se à capacidade de um laboratório de produzir resultados de confiança que satisfaçam as necessidades do cliente, com o cumprimento do que foi acordado entre estes (contrato) (Fisicaro et al. 2006). É importante referir que se encontra mencionado com frequência de forma errada a expressão laboratório acreditado, pois um laboratório só pode acreditar os seus métodos de ensaio e calibração.

A acreditação das metodologias de laboratórios de ensaio e de calibração resulta da verificação do cumprimento dos requisitos da norma internacional, a ISO/IEC 17025. Esta norma foi transposta para a realidade portuguesa sob a denominação NP EN ISO/IEC 17025. A acreditação é uma das melhores ferramentas de publicidade porque aumenta a reputação do laboratório e melhora a confiança e a satisfação dos clientes. O aumento da satisfação dos clientes deve-se a uma abordagem que incentiva o envolvimento do cliente na definição das suas necessidades e dos métodos de trabalho a utilizar, resultando numa maior eficácia no cumprimento dos seus requisitos (Halevy, 2003). A acreditação é ainda uma forma de aceder a novos mercados. Noutras situações a acreditação é uma obrigatoriedade devido à sua área de atividade e por imposição legal, só podem recorrer a determinadas solicitações laboratórios que tenham ensaios acreditados. Também empresas exportadoras podem reduzir custos recorrendo a serviços acreditados, porque estes são reconhecidos internacionalmente, evitando que as empresas tenham de voltar a analisar os produtos no país importador (Cortez, 1999; ILAC, 2010; Lopes, Santos, Pereira, Vaz, & Alves, 2014). No plano interno, os laboratórios com metodologias acreditadas têm uma menor dificuldade na manutenção do sistema de gestão da qualidade e no cumprimento dos requisitos técnicos, porque têm colaboradores com melhor preparação técnica e com mais conhecimentos em matérias como validação dos métodos, manutenção e calibração dos equipamentos, rastreabilidade das medições e estimativa da incerteza (Almeida 2006; ILAC 2010; Konieczka e Namiesnik 2009). No entanto o processo de acreditação pode ser moroso e ter elevados custos financeiros. Os maiores custos estão associados com o início do processo, uma vez que a elaboração e a implementação de um sistema de gestão e de todos os seus documentos, obrigam ao dispêndio de bastante tempo e dinheiro. Também a

fase de manutenção de um sistema de acreditação tem dificuldades, pois as atividades necessárias à acreditação como as calibrações de equipamentos, a aquisição de padrões de referência, a formação dos trabalhadores, as avaliações periódicas por parte da entidade auditora, entre outros, requerem grande disponibilidade financeira. As exigências do sistema de gestão podem também conduzir para um aumento de burocracia e de trabalho técnico a realizar (De Bièvre 2008; Khodabocus 2011; Tawfik e Abdel-Fatah 2011), contribuindo assim para a dificuldade do processo. No entanto, o sistema de gestão da qualidade só será eficaz se for suficientemente dinâmico, e assim mais benéfico do que prejudicial.

Antes de iniciar o processo de acreditação o LCA já cumpria na prática com a maioria dos requisitos técnicos, participava em ensaios de comparação interlaboratoriais e já possuía vários impressos para receção de amostras e de envio de resultados obtidos. O histórico de resultados dos ensaios de comparação interlaboratorial já demonstrava a competência técnica do LCA. A implementação de um sistema de gestão da qualidade (SGQ) e um maior rigor a nível burocrático foram as maiores valias que o processo de acreditação trouxe para o LCA. Apesar de alguns aspetos menos positivos que um processo de acreditação possa ter, no LCA verificou-se um aumento do número de clientes, nomeadamente aqueles que procuravam métodos acreditados; a existência de um maior controle dos processos; uma maior rastreabilidade dos resultados das análises e uma melhor reputação no que diz respeito à qualidade dos serviços disponibilizados.

Em suma, todo o processo de acreditação apresenta mais vantagens do que desvantagens para os laboratórios, sendo na maioria dos casos uma boa estratégia a seguir, quer para a sociedade, quer para o país. Para o país a atividade de acreditação é benéfica, porque, para além de garantir a segurança e a qualidade dos produtos e serviços, permite que o Estado possa descentralizar tarefas em terceiros. A acreditação contribui para a racionalização dos recursos e ainda assegura que existe no território nacional tecnologia credível e qualificada, o que por sua vez promove a captação de investimento de alto valor acrescentado [4].

I.8. A implementação da norma NP EN ISO/IEC 17025 nas Universidades

A sociedade atual procura cada vez mais o apoio por parte das Universidades para a resolução de problemas, sendo estes, por exemplo, no âmbito da qualidade de vida dos cidadãos ou da produção industrial (Grochau et al. 2010; Rodima et al. 2005; Zapata-García, Llauroadó and Rauret 2007). Para responder a esse pedido as Universidades têm laboratórios de ensaios orientados para clientes externos com metodologias devidamente acreditadas, em conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025.

A implementação da norma NP EN ISO/IEC 17025 nos laboratórios das Universidades deve ser adaptada à realidade inerente destas instituições. Muitas vezes os laboratórios onde se desenvolvem trabalhos para clientes externos são os mesmos onde decorrem as atividades principais de uma Universidade, o ensino e a investigação. Assim, os colaboradores não têm como principal motivação a implementação de um sistema de gestão da qualidade (Grochau & ten Caten, 2012) e por isso o sucesso da implementação da norma só acontecerá se esta produzir efeitos positivos no ensino e na investigação. Para tal, o sistema de gestão deve ser o mais flexível e simples possível, para atenuar o trabalho e o tempo despendido e cultivar uma consciencialização dos benefícios da utilização do sistema de gestão perante todos os utilizadores do laboratório. Um exemplo da consciencialização dos benefícios da utilização do sistema de gestão pode ser a demonstração das vantagens obtidas na gestão de equipamentos ou no controlo da qualidade (Zapata-García et al., 2007). Outros aspetos adversos a ter em conta, são a não existência de uma estrutura rígida, o que transforma as funções e as responsabilidades variáveis, e a introdução sistemática de pessoas no laboratório sem experiência a trabalhar sob a norma. Esta última questão pode ser minimizada através da aposta num sistema de gestão de fácil compreensão (Grochau et al. 2010; Zapata-García et al. 2007) e da existência de uma componente exigente de formação na norma.

A implementação da norma NP EN ISO/IEC 17025 no contexto de uma Universidade, para além de conduzir aos mesmos benefícios e inconvenientes já referidos anteriormente, tem vantagens adicionais tanto para professores, como para os estudantes. Os professores ao terem a experiência de implementação e manutenção de um sistema de gestão da qualidade lecionam matérias de garantia da qualidade com conteúdos mais apropriados às necessidades dos estudantes nos seus futuros empregos. Os estudantes poderão conhecer e

esclarecer dúvidas sobre um real sistema de gestão da qualidade, que os ajudará a ganhar experiência e a desenvolver as suas competências (De Vre, 2000; Rodima et al., 2005; Zapata-García et al., 2007).

I.9. Qualidade da água destinada ao consumo humano

A água é uma substância essencial à manutenção da vida, uma vez que entra em grande quantidade na constituição dos organismos vivos e desempenha importantes funções biológicas. Por isso, o homem como qualquer outro ser vivo necessita de consumir regularmente água. Para além do consumo direto da água, o homem usa a água noutras tarefas tais como a preparação de alimentos ou na sua higiene pessoal. Assim, esta deve estar sempre acessível e deve ser adequada à utilização pretendida. A água de consumo potável pode ser definida como sendo aquela que não representa um risco significativo para a saúde durante o intervalo de tempo do seu consumo (World Health Organization, 2011).

A monitorização sistemática da qualidade das águas para consumo é uma atividade de extrema importância uma vez que a água sofre facilmente contaminação, tanto por agentes biológicos como por agentes químicos, sendo ao mesmo tempo um meio de disseminação eficaz das mais diversas doenças, uma vez que todas as pessoas acedem e consomem água todos os dias. Por tudo isto, as entidades responsáveis pelo fornecimento de água de consumo são obrigados a seguir regulamentos normas por forma a garantir uma eficaz monitorização da qualidade da água, garantindo assim o fornecimento de uma água de consumo que não comprometa a saúde pública.

Do ponto de vista conceptual e legal (IPAC OEC021, 2015) o produto água de consumo é classificado de acordo com a sua finalidade e não através da sua origem, ou seja, toda a água que tem como objetivo ser utilizada em contexto doméstico entra nesta categoria. Assim, uma água de consumo pode ter origem num processo de tratamento ou não, exemplos de águas de consumos podem ser aquelas provenientes de poços, fontanários ou de estações de tratamento de águas (ETA).

A salvaguarda da qualidade e da quantidade de água doce será um dos mais importantes desafios para a humanidade no corrente século (Organ, 2009). A diminuição da qualidade de água doce, dever-se-á ao aumento da contaminação dos recursos hídricos por atividades de natureza antropogénica. Já a diminuição da quantidade da água doce advirá do

aquecimento global, que supostamente conduzirá ao aumento da temperatura da água e o que levará ao degelo das calotes polares e à intensificação do ciclo da água (Huntington, 2006).

I.10. Legislação que regula a qualidade da água de consumo humano

Em Portugal, os documentos que contêm o enquadramento legal no que diz respeito à política de gestão sustentável dos recursos aquáticos é a Lei n.º 58/2005 de 29 de Dezembro e o Decreto-Lei n.º 77/2006 de 30 de Março e que resultam da transposição da Diretiva n.º 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água.

O documento legal que constitui a base de regulação da qualidade da água para consumo é o Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, sendo aquele que contém os parâmetros a serem avaliados, bem como os valores limites que devem ser respeitados para que uma água de consumo tenha qualidade.

O documento legal que estabelece o regime de proteção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração é o Decreto-Lei n.º 208/2008, de 28 de Outubro. O documento legal que regula a exploração, condicionamento e comercialização das águas minerais naturais e das águas de nascente é o Decreto-Lei n.º 156/98, de 6 de Junho. O documento legal que estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos é o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

I.11. Técnicas instrumentais de análise de águas de consumo com plasma acoplado indutivamente

I.11.1. Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente

A espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS; Figura 1) é caracterizada por permitir a análise multi-elementar e isotópica, oferecer limites de deteção muito baixos (ng/L para a maioria dos elementos) com gamas de trabalho extensas (ng/L a mg/L para a maioria dos elementos). A principal vantagem desta técnica em comparação com outras de análise multi-elementar reside na rapidez de análise, o que

permite quantificar uma grande quantidade de elementos num número elevado de amostras em intervalos de tempo reduzidos.

Nestes equipamentos recorre-se a uma pequena nuvem de plasma composta por gás árgon, que atinge temperaturas entre os 6000 K e os 10000 K e que está parcialmente ionizada (aproximadamente 1%). O plasma é suportado por um campo de radiofrequências. O plasma é utilizado para evaporar totalmente os solventes, para converter todos os compostos nos seus átomos constituintes (dissociação e atomização), e, por último, ionizar os átomos de analitos (que na maioria dos casos são praticamente todos ionizados). De forma a facilitar a ocorrência dos fenómenos de evaporação, dissociação e atomização, a amostra é inserida dentro do plasma na forma de um aerossol. A conversão das amostras líquidas em aerossóis é realizada recorrendo a um nebulizador (ISO 17294-1, 2004).

O espectrómetro de massa tem como função separar e identificar os iões de acordo com a sua razão massa carga (m/z), bem como a determinação da concentração dos elementos através da fração de iões que chegam ao detetor, sendo uma técnica relativa, ou seja, depende de um fator de proporcionalidade (estimado através de calibração) entre a resposta instrumental e a concentração de analito, uma vez que, só uma fração dos átomos do analito aspirados é que chega ao detetor como iões (ISO 17294-1, 2004).

No ICP-MS a região da interface é das mais críticas, uma vez que tem de se garantir um transporte eficiente e a integridade elétrica dos iões quando estes atravessam do plasma para o MS. Esses dois requisitos são difíceis de cumprir pois os iões sofrem uma grande diferença de pressão, porque o plasma está em alta pressão (aproximadamente 760 torr) e o MS está em vácuo (aproximadamente 10^{-6} torr) (ISO 17294-1, 2004; Thomas, 2008).

As interferências possíveis de ocorrer no ICP-MS podem ser de dois tipos, as espectrais e as não espectrais. As interferências espectrais têm uma influência aditiva no sinal analítico, sendo causadas por iões monoatômicos ou poliatômicos com a mesma razão m/z do ião do analito. As interferências não espectrais, também denominadas de efeitos de matriz, têm um efeito multiplicativo, sendo responsáveis por variações na sensibilidade (declive da função analítica).

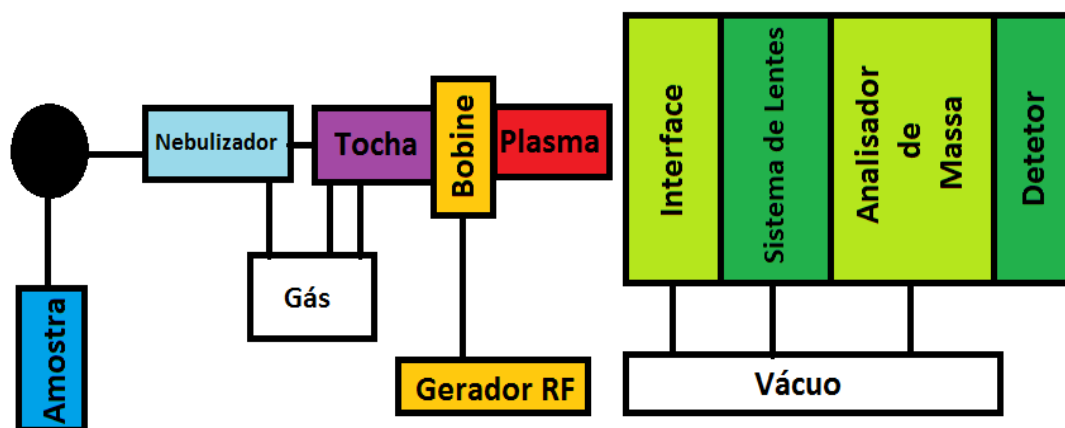


Figura 1 – Principais componentes de um ICP-MS

Os interferentes responsáveis pelas interferências espectrais podem ser de três gêneros: íons provenientes de isótopos com a mesma massa do que o analito (por exemplo o isótopo ^{58}Fe é um interferente na determinação do ^{58}Ni); íons de dupla carga que apresentam a mesma razão m/z do que o analito (por exemplo $^{132}\text{Ba}^{2+}$ é um interferente na determinação de ^{66}Zn); e os íons poliatômicos ou íons moleculares, que são íons formados por dois ou mais átomos, como por exemplo o oxigênio.

As interferências não espectrais podem ter origem em diferentes localizações no interior do equipamento, tais como nebulizador, plasma ou interface. Estas interferências são resultado das variações nas propriedades físicas das amostras (por exemplo viscosidade e tensão superficial). As interferências não espectrais podem ser eliminadas através de diferentes estratégias, tais como a diluição das amostras ou a utilização de um elemento como padrão interno (ISO 17294-1, 2004).

I.11.2. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

A espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES; Figura 2) é uma técnica multi-elementar que permite obter limites de detecção baixos, na ordem dos $\mu\text{g/L}$ para a maioria dos elementos. Esta técnica apresenta intervalos de trabalho extensos, até 10^4 a 10^6 vezes o limite de detecção para a maioria dos elementos. Esta técnica tem ainda a grande vantagem de analisar muitos elementos e muitas amostras em pouco tempo, comparativamente com outras técnicas de análise elementar. (Boss & Fredeen, 2004).

Esta técnica tem como base a medição da luz (visível e ultravioleta) por um espectrómetro ótico. Esta luz é produzida quando eletrões de um dado átomo ou ião, passam de um estado excitado para um estado fundamental. A luz emitida por cada átomo apresenta comprimento(s) de onda característico(s), permitindo assim a sua identificação.

No ICP-OES é utilizado o plasma, que é formado da mesma forma do que no ICP-MS, com os mesmos objetivos: evaporar o solvente, dissociar e atomizar os compostos da amostra e ionizar os átomos de analito. Nesta técnica, o plasma ainda apresenta uma função adicional de ser a fonte de excitação dos átomos e iões de analito.

A luz emitida é dirigida para uma rede de difração, onde ocorre a dispersão dos diferentes comprimentos de onda segundo ângulos diferentes, obtendo-se, assim, as linhas espectrais, que caracterizam cada elemento. A medição do número de átomos presente numa dada amostra é garantida pela medição da intensidade de cada linha espectral num detetor fotomultiplicador.

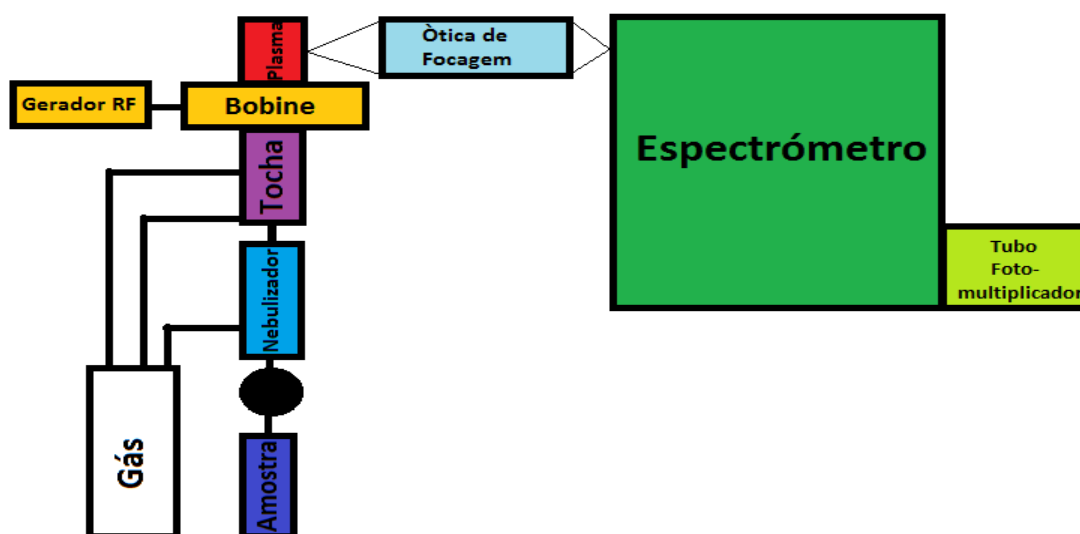


Figura 2 – Principais componentes de um ICP-OES

No que diz respeito às interferências que podem ocorrer no ICP-OES, elas são categorizadas em dois tipos, à semelhança do que acontece no ICP-MS, não espectrais e as espectrais. As interferências não espectrais resultam das transformações físicas que ocorrem na amostra no interior do equipamento e a sua resolução assenta nas mesmas estratégias das utilizadas no ICP-MS. As interferências espectrais neste tipo de técnica provêm na sua maioria da sobreposição de comprimentos de onda emitidos por elementos

diferentes. A melhor forma de evitar esta interferência, é selecionar um comprimento de onda, característico do elemento a analisar, que não seja emitido por mais nenhum outro que esteja presente no género de matrizes em causa. Se essa opção for impossível a interferência poderá ser minimizada através de uma correção realizada através do *software* de tratamento de dados (ISO 11885, 2007).

I.12. Validação de métodos de ensaio

Para os laboratórios de análise química a validação de métodos é essencial, uma vez que permite demonstrar que os métodos utilizados proporcionam resultados com a qualidade exigida, para um determinado propósito. Assim, laboratórios que tenham métodos de análise validados garantem a sua competência técnica na execução destes. A validação de métodos é também um dos requisitos técnicos da norma NP EN ISO/IEC 17025 (ponto 5.4.5), sendo um dos aspetos avaliados em auditoria. Assim, é crucial que os laboratórios dediquem os recursos necessários para a execução eficaz dos estudos de validação de métodos.

Os termos validação e verificação são frequentemente confundidos. A validação é a definição da exigência analítica e a confirmação de que a metodologia se adequa para a aplicação pretendida. Um método deverá ser validado sempre que é necessário demonstrar que as suas características de desempenho são apropriadas num determinado objetivo (Eurachem, 2014). A validação de metodologias deve ser realizada para métodos não normalizados, métodos concebidos ou desenvolvidos pelo próprio laboratório, métodos normalizados utilizados fora do âmbito previsto e para extensões ou modificações de métodos normalizados (NP EN ISO/IEC 17025, 2005). A verificação de uma metodologia é utilizada para confirmar se um laboratório tem capacidade para implementar um determinado método que foi previamente validado, por exemplo um método normalizado. Segundo o VIM a verificação é definida como o fornecimento de evidência objetiva de que um determinado método, cumpre os requisitos especificados. A verificação é uma comprovação de que um determinado método aplicado num contexto diferente, continua a cumprir as características de desempenho previamente estabelecidas. Esse contexto diferente poderá por exemplo ser um novo laboratório, um novo instrumento de análise, entre outros aspetos. Apesar das diferenças nas características de desempenho do método, na validação e na verificação as ações a serem avaliadas são idênticas.

Durante a discussão dos resultados, serão descritas as características de desempenho, nomeadamente intervalo de trabalho, sensibilidade analítica, limite de deteção, limite de quantificação, veracidade, precisão e incerteza. Também serão apresentadas estratégias para estimar estes parâmetros para um dos métodos de análise química.

II. Trabalho realizado no LCA

O trabalho realizado no contexto do tema deste trabalho tratou-se, de uma forma resumida, da verificação de procedimentos do sistema de gestão da qualidade do LCA, através da análise da conformidade dos procedimentos do sistema de gestão com a norma NP EN ISO/IEC 17025 e com a análise dos procedimentos e práticas realizadas de verificação das balanças e das micropipetas. No âmbito deste trabalho também foi realizada a validação para acreditar no LCA os seguintes métodos: quantificação de Ca em por ICP-OES, quantificação de Mg por ICP-OES e quantificação de Sb por ICP-MS, todos para a matriz água de consumo.

II.1 Trabalho realizado no âmbito da avaliação dos requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025

A implementação da norma NP EN ISO/IEC 17025 exige que todos os requisitos de gestão e requisitos técnicos estejam em conformidade com a documentação do sistema de gestão (SGQ) do laboratório (Guia RELACRE 11, 2006).

II.1.1 Análise do Manual da Qualidade e dos procedimentos de gestão

A documentação do sistema de gestão do LCA analisada neste trabalho consistiu no Manual da Qualidade (MQ), nos procedimentos do sistema de gestão de qualidade (PSQ), nos procedimentos operacionais (PO), nos procedimentos de ensaio (PE), nas instruções de trabalho (IT) e nos impressos.

No MQ têm de estar explícitos os requisitos da norma que não são aplicados no laboratório (Guia RELACRE 11, 2006). Assim, no MQ é referido que o LCA não é responsável pelo processo de amostragem.

Na análise ao sistema de gestão de qualidade foram identificadas 16 ocorrências (oportunidades de melhoria e não conformidades). As ocorrências identificadas foram descritas, identificadas as possíveis causas, apresentada uma ação preventiva ou corretiva como sugestão para a sua resolução e, por fim, foi avaliada a eficácia dessa ação. A implementação das ações preventivas e corretivas consistiram em correções aos procedimentos do sistema de gestão de qualidade (PSQ) do LCA, que na sua maioria não

tinham sido revistos desde 2009, data da sua edição. Seguidamente identificam-se as não conformidades detetadas:

- No Ensaio de Comparação Interlaboratorial de análise de águas EAA organizado pela Relacre em novembro de 2014, o LCA obteve um valor de Z-score de 5 no parâmetro crómio (no âmbito da acreditação). As possíveis causas identificadas foram o erro na preparação da amostra, possíveis interferências não identificadas na análise ou um erro na transposição de valores do resultado. Para identificar e corrigir o valor de crómio enviado à Relacre no ECI sugeriu-se reexaminar o ficheiro de análise para verificar possíveis erros na transposição dos resultados; reanalisar a amostra preparada e fazer um estudo de possíveis interferências; e preparar uma nova amostra e reanalisar. Estas correções foram implementadas a 9 de Janeiro de 2015 e verificou-se o ficheiro de análise correspondente aos valores enviados para a Relacre. Constatou-se que não foi detetado qualquer erro no controlo de qualidade realizado, nem na transposição de valores. A amostra já preparada foi reanalisada várias vezes até ao ensaio EAA da Relacre de junho de 2015, estando os valores obtidos de acordo com os valores de referência enviados pela Relacre e diferentes dos enviados previamente pelo Laboratório. A não conformidade foi concluída 30 de Abril de 2015 com a confirmação de que o valor enviado estava efetivamente errado. Até à conclusão da não conformidade não foram enviados resultados a clientes referentes à análise de Cr em águas de consumo humano. A avaliação da eficácia será realizada com a participação no EAA organizado pela Relacre em Julho de 2015, onde se espera que o z-score seja inferior a 3. Concluiu-se que o erro no envio do resultado deve dizer respeito à falta de homogeneidade na preparação da amostra, o que não se deverá verificar em amostras reais.

- Não foi identificado em algum procedimento do sistema de gestão a metodologia estabelecida pela gestão de topo, para a gestão das pressões quando estas são detetadas. As causas identificadas apontam para o esquecimento da escrita da metodologia adotada pela gestão de topo para gerir as pressões detetadas nos colaboradores. A correção sugerida para a resolução desta situação foi efetuar a descrição no MQ da metodologia estabelecida pela gestão de topo para gerir as pressões quando são detetadas nos colaboradores. A metodologia proposta foi a comunicação por parte do colaborador sob pressão, da situação à gestão de topo, sendo esta última a responsável pela gestão e resolução da pressão. Assim, quando um colaborador se sentir pressionado e sobre influências indevidas este

deve comunicar por e-mail à gestão de topo. A análise de eficácia foi efetuada quando da conclusão da não conformidade no momento da alteração da revisão do MQ.

- Ausência nos procedimentos de gestão de uma metodologia para a identificação e gestão dos conflitos de interesse dos colaboradores. A causa encontrada para esta não conformidade foi esquecimento em descrever essa metodologia. A correção encontrada para a não conformidade foi a descrição no MQ de uma metodologia em que todos os colaboradores do LCA que exerçam atividades profissionais externas ao LCA, devem confirmar à gestão de topo que não existe conflitos de interesse no desempenho das suas funções no LCA. Esta não conformidade foi concluída com a revisão do MQ em que se adicionou a descrição dessa metodologia.

- Não existiam nos procedimentos do sistema de gestão os processos de comunicação estabelecidos pela gestão de topo, utilizados com maior frequência. A origem desta não conformidade deveu-se a um lapso que levou à omissão dessa informação. A correção desta não conformidade foi realizada através da descrição no MQ dos meios de comunicação privilegiados pela gestão de topo, o e-mail e se necessário reuniões com respetiva ata. A análise de eficácia foi realizada no momento da revisão do MQ e descrição da metodologia em causa.

- A política da qualidade do LCA não estava publicada claramente sob a autoridade da gestão de topo. A causa desta não conformidade deveu-se ao facto da direção do LCA poder ser considerada como gestão de topo. A correção desta ocorrência foi realizada através da substituição da informação no MQ, em que a política da qualidade é publicada sob autoria de gestão de topo em vez da direção do LCA.

- Ausência nos procedimentos do sistema de gestão da preocupação em que o pessoal técnico ponha em prática a política do LCA. A origem desta situação deveu-se ao esquecimento de incluir essa informação nos conteúdos dos procedimentos do SGQ. A resolução desta não conformidade foi a introdução no MQ da informação que uma das responsabilidades do pessoal técnico é a aplicação da política do LCA nas suas atividades diárias. A eficácia foi comprovada com a revisão do MQ com a introdução desta informação.

- Não existia evidência que o cumprimento da norma NP EN ISO/IEC 17025 é uma das responsabilidades do responsável técnico. A causa para esta não conformidade deveu-se ao esquecimento de inserir essa informação nos documentos do sistema de gestão da

qualidade. A correção para esta não conformidade foi rever o MQ e adicionar às responsabilidades do responsável técnico o cumprimento da norma NP EN ISO 17025:2005.

- Não existia evidência em qualquer procedimento do modo de garantir a integridade do sistema de gestão da qualidade pela gestão de topo, sempre que se procede a alterações. Esta não conformidade deveu-se a um esquecimento na introdução dessa informação nos documentos do sistema de gestão. A correção implementada foi a revisão do MQ, sendo introduzida a descrição do modo de garantia da integridade do sistema de gestão: “A responsabilidade por seguir e assegurar o seu cumprimento e integridade do SG pertence ao coordenador da qualidade, o qual tem acesso direto à direção, onde são tomadas as decisões sobre as políticas e recursos do laboratório”.

- A ausência, em qualquer documento do sistema de gestão, da forma como o cliente recebe a informação de qual a metodologia utilizada pelo LCA para o tratamento das reclamações. A causa encontrada para esta não conformidade foi o esquecimento, pois não se evidenciou claramente esta informação em algum documento do sistema de gestão. A correção desta não conformidade foi a de adicionar no procedimento DQ.PSQ.004 – Tratamento de reclamações a informação de que a metodologia de tratamento de reclamações é transmitida ao cliente através do procedimento DQ.PO.016 – Regulamento do Serviço ICP, que se encontra acessível na página web do LCA. A eficácia ficou comprovada no momento da inserção da informação acima citada no DQ.PSQ.004, coincidindo com a alteração da revisão deste.

- No procedimento DQ.PSQ.001 – Elaboração e controlo de documentos e registos constatou-se que não é descrita a forma de correção de registos informáticos e que também não se refere que as correções de registos em papel devem ser datadas. A causa desta não conformidade foi por esquecimento não incluir esta informação no procedimento DQ.PSQ.001. A correção efetuada foi a de adicionar no procedimento DQ.PSQ.001 – Elaboração e controlo de documentos e registos a informação seguinte: “Sempre que se verifique a necessidade de efetuar alterações aos registos originais (papel ou digital), estes são traçados e de seguida a informação correta é registada, datada e rubricada (ou adicionado o nome, no caso dos documentos digitais) pela pessoa que os efetua.”

- No procedimento DQ.PSQ.008 – Auditorias internas foi identificada que não estava descrito que todos os requisitos da norma e todas as áreas técnicas que estejam no âmbito

da acreditação devem ser auditados, no decorrer de cada ciclo de auditoria interna (IPAC OGC001, 2010) . Esta constatação foi classificada como não conformidade. A causa da não conformidade foi o esquecimento de incluir essa informação nesse procedimento. A correção foi realizada com a revisão do procedimento DQ.PSQ.008 – Auditorias internas, onde foi introduzida essa mesma informação.

- No MQ e no procedimento DQ.PSQ.009 – Revisão pela gestão, verificou-se que a informação relativa às entradas para a revisão pela gestão e pontos obrigatórios a serem referidos no relatório de revisão a analisar na revisão pela gestão, não são coerentes com os referidos na norma NP EN ISO/IEC 17025. A causa para esta não conformidade foi por esquecimento tornar concordante a documentação interna com a norma NP EN ISO/IEC 17025, relativamente aos assuntos abordados na revisão pela gestão. A correção desta não conformidade foi a revisão do DQ.PSQ.009 – Revisão pela gestão. Neste procedimento foram introduzidos os pontos obrigatórios a serem referidos no relatório de revisão a analisar na revisão pela gestão e no MQ foram introduzidas as entradas para a revisão pela gestão, de forma a estarem de acordo com a norma NP EN ISO/IEC 17025.

- No procedimento DQ.PSQ.009 – Revisão pela gestão constatou-se que não é referido que a gestão de topo aprova as conclusões desta reunião, nem que os restantes colaboradores têm conhecimentos destas conclusões. Esta constatação originou uma não conformidade. A causa desta não conformidade deveu-se ao esquecimento de clarificar esses assuntos no DQ.PSQ.009. A resolução desta não conformidade foi concluída com a adição da informação que a revisão pela gestão aprova as conclusões através da assinatura da ata de reunião e que a divulgação destes resultados é também comprovada através da assinatura dos restantes colaboradores da ata da reunião, no procedimento DQ.PSQ.009 – Revisão pela gestão.

- No procedimento DQ.PSQ.001 – Elaboração e controlo de documentos e registos constatou-se que não é referido que é executada a comparação entre os dados gerados pelo *software* dos equipamentos e os valores apresentados no boletim de ensaio, e que os cálculos efetuados são validados. Esta situação deveu-se ao esquecimento de referir no procedimento DQ.PSQ.001 – Elaboração e controlo de documentos que a comparação entre os dados gerados pelo *software* dos equipamentos e os valores apresentados no boletim de ensaio é realizada. A resolução da ocorrência foi concluída com a revisão do procedimento DQ.PSQ.001 que passou a incluir esta informação.

- No procedimento DQ.PSQ.010 – Relatório de Ensaio, constatou-se que não é referido que a emissão de opiniões e interpretações, para os clientes, é acompanhada pelas referências aos documentos que as fundamentam. Esta não conformidade tem como causa o esquecimento em referir essa informação no DQ.PSQ.010 – Relatório de Ensaio. A ação tomada para solucionar esta não conformidade foi a de adicionar ao procedimento DQ.PSQ.010 a informação que a emissão de opiniões e interpretações é acompanhada pelas referências aos documentos que as fundamentam.

Foi proposta uma oportunidade de melhoria de tornar menos exigentes os critérios de classificação para manter um colaborador como apto com autonomia para efetuar um determinado ensaio. Esses critérios são descritos no procedimento DQ.PSQ.006 – Pessoal. A causa para esta ocorrência deveu-se ao facto de fazer parte da rotina do laboratório todos os colaboradores fazerem uma análise anual, de forma autónoma, de pelo menos 1 ensaio com amostras provenientes de ensaios de comparação interlaboratorial, devidamente preservadas, com menos um ano, cumprindo sem falhas o procedimento de ensaio aplicável e com 75% do controlo de qualidade aceite. A ação de melhoria implementada foi a de substituir no procedimento DQ.PSQ.006 a periodicidade com que um colaborador tem de fazer este ensaio de forma autónoma para ser considerado apto, de anual para uma vez por ciclo de acreditação (4 anos).

A análise documental possibilitou elaborar 16 constatações que permitirão corrigir e melhorar alguns aspetos do sistema de gestão da qualidade com o objetivo de o tornar mais eficaz. Considero também que esta atividade foi muito vantajosa na medida que adquiri conhecimento mais profundos da norma, fazendo-me perceber de uma forma mais prática determinados conceitos, tais como o envolvimento da gestão de topo, a melhoria continua ou a satisfação do cliente.

II.1.2 Análise dos procedimentos de verificação intermédia das micropipetas e das balanças

A verificação intermédia é o ato de atestar a calibração de um equipamento de medição., Este procedimento permite garantir a rastreabilidade e a validade das medições efetuadas. No entanto, é frequente a verificação intermédia ser denominada erradamente de calibração. Por definição na calibração há a alteração das propriedades do instrumento de

medida, enquanto na verificação intermédia há apenas a confirmação do estado dessas propriedades.

A verificação intermédia é um dos requisitos (ponto 5.5.2) da norma NP EN ISO/IEC 17025, sendo uma das atividades que os laboratórios acreditados, ou em processo de acreditação, têm de executar corretamente (IPAC, OGC002 2011). A realização incorreta da verificação intermédia dos equipamentos põe em causa a competência dos laboratórios e pode tornar este processo demasiado moroso desnecessariamente. Por esse motivo, parte do trabalho que me foi proposto consistiu na análise dos procedimentos de verificação intermédia das balanças e das micropipetas, considerando a norma de referência NP EN ISO/IEC 17025 e outras recomendações, específicas para cada um dos casos. O resultado desta tarefa foi a elaboração de um conjunto de propostas de melhoria aos procedimentos de verificação intermédia das micropipetas e das balanças. Essas melhorias foram implementadas no LCA tendo em vista uma verificação do estado de calibração mais eficaz para estes dois tipos de equipamento.

II.1.2.1 Verificação intermédia das micropipetas

A norma que contém as recomendações para o uso e controlo dos instrumentos volumétricos de pistão é a norma ISO 8665. Esta norma está dividida em 7 partes e a parte 6 é aquela que aborda a medição dos erros por testes gravimétricos. A parte 6 da norma será o documento base utilizado na análise do procedimento de verificação intermédia das micropipetas do LCA. O procedimento do SGQ do LCA que descreve a verificação intermédia das micropipetas é o DQ.PO.010 - Utilização, Gestão e Calibração de Micropipetas.

Neste procedimento não eram referidos os cuidados a ter para a execução correta de uma pipetagem, diferindo estes ligeiramente para cada modelo de micropipeta; no entanto o seu cumprimento é fundamental para a validade dos resultados obtidos. A verificação das micropipetas por gravimetria consiste na pesagem de réplicas dos volumes medidos de água pelas micropipetas. Essas massas são convertidas em volumes com recurso a um fator de conversão (o inverso da densidade) que se encontra tabela do Anexo I. Posteriormente são executados cálculos para determinar o erro sistemático e o erro aleatório. O erro sistemático é a diferença entre o volume dispensado e o volume selecionado. O erro aleatório é determinado pela medida (desvio padrão) da dispersão dos valores dos volumes

em relação à média. Por último é realizada a comparação dos erros calculados com os erros máximos admissíveis (EMAs). Os EMAs indicam quais os valores máximos permitidos para os erros sistemáticos e aleatórios. Os erros diferem para cada micropipeta e para cada volume selecionado, portanto esta verificação permite analisar a veracidade e precisão de cada equipamento em toda a gama de trabalho.

No procedimento de verificação intermédia das micropipetas, DQ.PO.010 - Utilização, Gestão e Calibração de Micropipetas, é referido que a verificação é realizada com periodicidade máxima de três meses, o que está de acordo com a norma ISO 8665. Esta norma refere que as micropipetas devem ser verificadas pelo menos uma vez ao ano e que o período entre verificações deve ser definido pelo laboratório em função da natureza das suas atividades. Assim, recomenda-se que o LCA considere a possibilidade de aumentar esse período, uma vez que este procedimento conduzirá a uma redução do trabalho e do tempo despendidos por esta atividade.

Também se verificou que o documento DQ.PO.010 - Utilização, Gestão e Calibração de Micropipetas não refere a necessidade de todo o material a ser usado na verificação, nomeadamente as pontas, os recipientes e a água destilada, estarem em equilíbrio com a temperatura da divisão, onde se realizará a verificação (Gilson (a) 2007; Lenhardt 2011). Tendo em consideração que o volume da água varia consideravelmente com a temperatura, ter este cuidado é importante e relevante, pois irá permitir estabilizar a temperatura do material e diminuir as discrepâncias dos volumes medidos causadas pelas oscilações de temperatura da água. Para garantir o equilíbrio da temperatura sugere-se a colocação de todo o material a utilizar na divisão onde se realizará a verificação do teste 2 horas antes (Gilson (a) 2007), sendo recomendável que este processo esteja descrito no procedimento interno do LCA.

Verificou-se que no mesmo procedimento encontra-se ausente a indicação do registo dos valores de temperatura, pressão e humidade relativa referentes à divisão onde se realiza a verificação. Apesar deste procedimento já fazer parte da rotina do laboratório e os valores serem registados nos impressos respetivos, sugiro que conste no procedimento DQ.PO.010 - Utilização, Gestão e Calibração de Micropipetas o registo dos parâmetros temperatura, pressão e humidade relativa, para a evidenciar a conformidade com a norma ISO 8665. O registo destes parâmetros é útil para selecionar o fator de conversão quando se realiza o cálculo da transformação do valor da massa medido no valor do volume correspondente. O

valor da densidade da água depende diretamente da pressão e da temperatura e a humidade é importante para a avaliação do fenómeno de perda de massa de água por evaporação. Assim, há a necessidade de manter as condições ambientais estáveis e homogéneas, antes e depois do procedimento, para obter resultados válidos e coerentes. A ISO 8665 recomenda que os testes gravimétricos sejam executados a uma temperatura estável ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) compreendida entre os 15°C e os 30°C , com pressão barométrica constante (com oscilações de apenas 5 hPa) compreendida entre os 988 e os 1038 hPa e com humidade relativa superior a 50%.

Os volumes utilizados no procedimento de verificação das micropipetas do LCA encontram-se de acordo com a norma ISO 8665-6. Assim, para as micropipetas de volume ajustável, são usados 3 volumes diferentes, o volume mínimo, médio e o nominal ou máximo. Para as micropipetas de volume fixo é utilizado o volume correspondente. Quanto ao número de réplicas por volume usado, este também está de acordo com a norma, pois no LCA são utilizadas 5 réplicas e o mínimo requerido são 3 (Lenhardt 2011). No entanto, tendo em vista esta diferença no número réplicas, propõe-se ao laboratório que inicie um estudo com o objetivo de encontrar o menor número de réplicas que satisfaça as suas necessidades. Se o estudo concluir que um número menor é viável, então, poder-se-á simplificar o procedimento de verificação de micropipetas, o que resultará numa diminuição de trabalho e tempo.

A tabela dos valores do fator de conversão de massa em volume apresentada no procedimento interno do LCA, está incompleta porque só apresenta os valores para uma única pressão barométrica, os 1013 hPa. Esta tabela foi considerada porque o LCA encontra-se ao nível do mar e a pressão não deverá variar significativamente. No entanto, a densidade da água varia em função da pressão barométrica e este valor deveria ser verificado se é idêntico a 1013 hPa quando se realiza a verificação das micropipetas. Se a verificação das micropipetas for realizada sob uma pressão barométrica com um valor diferente do referido, os volumes medidos têm um desvio que pode alterar as conclusões obtidas. Para resolver este problema sugere-se que a tabela do procedimento seja substituída pela tabela da norma ISO 8665-6 (Anexo I). A tabela apresentada no Anexo I apresenta os valores de densidade para diferentes valores de pressão barométrica, permitindo assim um maior rigor na conversão dos volumes medidos pelas micropipetas.

No documento DQ.PO.010 - Utilização, Gestão e Calibração de Micropipetas é omissa a explicação da forma de cálculo dos erros sistemáticos e aleatórios. Devendo esta informação constar no procedimento, de modo a contribuir para um o processo de cálculo mais claro.

No que diz respeito aos EMAs o laboratório procede corretamente, pois utiliza os valores presentes no certificado de calibração. Esta deve ser a política a seguir, uma vez que a norma ISO 8566 estipula os EMAs para os volumes nominais (Gilson (b) 2007) e os valores para os restantes volumes dependem do tipo de micropipeta.

Conclui-se que da análise ao documento DQ.PO.010 - Utilização, Gestão e Calibração de Micropipetas foi possível melhorar o procedimento de verificação intermédia da calibração das micropipetas cumprindo com a norma ISO 8566. Desta forma espera-se que as melhorias propostas e implementadas tragam ao laboratório maior rigor e eficácia na análise da veracidade e da precisão das micropipetas, com redução do tempo e do trabalho despendido com esta tarefa.

II.1.2.2 Verificação intermédia das balanças

A verificação intermédia das balanças pode ser realizada com diferentes testes que avaliam diversos aspetos dos instrumentos de pesagem. Alguns desses testes são o ensaio prévio (ou verificação), o teste de justeza, o teste de precisão e o teste de excentricidade. A escolha adequada do teste a realizar, assim como a periodicidade da sua execução deve ser a que melhor se adequa à realidade de cada laboratório.

O procedimento de verificação da calibração das balanças do LCA está descrito no documento interno do LCA DQ.PO.011 - Utilização, Gestão e Calibração de Balanças. Este procedimento de verificação é composto por dois tipos de testes: o ensaio prévio (que é denominado de verificação no procedimento do LCA) e um teste de exatidão (que avalia a justeza e a precisão). O critério de aceitação utilizado pelo LCA é denominado por erro máximo admissível (EMA), tal como na verificação intermédia das micropipetas. O conceito de EMA consta na norma EN 45501 e está de acordo com o certificado de calibração das balanças do LCA, conforme é recomendado no guia Qualification of Equipment, Annex 8:Qualification of Balances (2013). O ensaio prévio consiste na pesagem de uma massa adequada, normalmente com 25% ou 75% da capacidade máxima da balança (IPAC OGC003, 2010). A massa deve ser colocada no centro do tabuleiro de

pesagem e o resultado obtido é comparado com um critério estabelecido pelo laboratório. Este teste deve ser executado antes da utilização do instrumento de pesagem, pelo menos uma vez por semana e sempre com o mesmo peso, de modo a construir um histórico (OMCL Network 2013). Através deste teste é calculado o erro de indicação que é obtido pela subtração do valor indicado na balança pelo valor da massa convencional do peso utilizado (aquela que é determinada com rigor e é assumida como verdadeiro). Da comparação do erro de indicação com o critério de aceitação, previamente adotado pelo laboratório, resultará a decisão acerca do estado de calibração do instrumento de medida. O ensaio prévio permite uma avaliação rápida, acerca do estado da calibração, antes da utilização do equipamento e da qualidade dos resultados obtidos até à próxima verificação ou calibração.

Em relação ao ensaio prévio verificou-se que este não está de acordo com o que é recomendado (OMCL Network 2013) porque no procedimento do LCA está descrito que esse teste é realizado pela aplicação de uma ou mais cargas, mas só é necessário o uso de uma. Assim sugere-se que este procedimento seja alterado para que passe a constar que se deverá usar apenas uma carga com aproximadamente 25% a 75% da capacidade máxima da balança.

Ainda em relação ao ensaio prévio implementado no LCA, o procedimento refere que este teste deverá ser realizado duas vezes, antes e depois de cada utilização das balanças. Esse procedimento é desnecessário porque a calibração das balanças é geralmente estável e não varia num intervalo de tempo tão curto (o tempo de execução de uma pesagem) e porque a recomendação para a frequência deste teste é de pelo menos uma vez por semana. Por estes dois motivos propõe-se que o laboratório altere no procedimento que é apresentado no documento DQ.PO.011 - Utilização, Gestão e Calibração de Balanças referente à frequência da realização deste teste, passando a ser realizado antes de cada pesagem, havendo, dessa forma, uma diminuição de tempo e de trabalho.

No teste de veracidade devem ser verificadas 3 massas que devem abranger o intervalo de pesagem utilizado. As massas recomendadas são de aproximadamente 5%, 50% e 100 % da capacidade máxima da balança. Para cada massa devem ser realizadas 3 ou 5 réplicas da pesagem, em função do número de divisões do instrumento (IPAC OGC003, 2010). A periodicidade deste teste depende de cada laboratório, mas na maioria dos casos é anual (OMCL Network, 2013). Assim, o teste de veracidade é a avaliação das

medidas realizadas ao longo da sua gama de trabalho, verificando se o valor apresentado pela balança corresponde ao peso convencional, através da comparação do erro de indicação obtido (resultante da subtração do valor médio das réplicas pelo valor da massa convencional) e considerando um determinado critério de aceitação.

No teste de precisão devem ser executadas 3 ou 5 réplicas de pesagens. A massa a utilizar deverá ter aproximadamente 50% da capacidade máxima da balança. Nas situações em que o instrumento de medida é utilizado habitualmente para medir massas que se encontram próximos do limite inferior da gama de trabalho, é recomendado que se utilize também uma massa com aproximadamente 5% da capacidade da balança (OMCL Network, 2013). As medições devem ser realizadas com as massas no centro do tabuleiro de pesagem. Para cada série de réplicas da mesma massa calcula-se o desvio padrão. É com base neste parâmetro que se faz a avaliação da precisão da balança e as conclusões do teste dependem dos critérios adotados por cada laboratório. A periodicidade deste teste depende da estratégia de cada laboratório, mas normalmente é realizado uma vez ao ano (OMCL Network, 2013).

A avaliação da veracidade é realizada no LCA com o teste de exatidão. A análise do procedimento deste teste apresenta algumas características que não estão de acordo com o que é recomendado (OMCL Network 2013). Em relação às massas o procedimento do LCA, o DQ.PO.011 - Utilização, Gestão e Calibração de Balanças indica que podem ser medidas uma ou mais, no entanto a determinação de uma massa não é suficiente para abranger toda a gama, como é recomendado no OMCL Network 2013. Assim e tendo em consideração as massas convencionais determinadas disponíveis no LCA sugiro que o procedimento seja alterado para que sejam determinadas 2 ou 3 massas durante a realização deste teste. O mesmo procedimento também refere que devem ser realizadas 5 réplicas para cada massa, o que está em de acordo com o internacionalmente recomendado (OMCL Network 2013), uma vez que todas as balanças usadas nas atividades sob acreditação têm mais de 3000 divisões (IPAC OGC003 2010). Em relação ao período de realização deste teste, sugere-se ao LCA que considere a possibilidade de o aumentar, pois através do histórico de calibrações verifica-se que o teste de exatidão das balanças indica habitualmente que as balanças estão adequadas à utilização pretendida, ou seja que não sofrem variações significativas na veracidade das suas medições.

A avaliação da precisão poderá ser executada através dos dados obtidos das réplicas das pesagens efetuadas durante o teste de exatidão. Ou seja, calculava-se o desvio padrão dessas réplicas e comparava-se com o critério internacionalmente recomendado (o máximo aceitável de 5 vezes o valor da divisão da balança) (OMCL Network 2013).

O teste de excentricidade tem como objetivo avaliar as diferenças dos resultados da aplicação da mesma massa em locais diferentes no tabuleiro de pesagem, porque as balanças não apresentam a mesma sensibilidade em todos os pontos do tabuleiro de pesagem. A massa a ser utilizada deve ter aproximadamente 30% da capacidade máxima da balança e as posições no tabuleiro de pesagem nas quais se efetua as medições devem ter a seguinte ordem: centro, diagonal frontal esquerda, diagonal posterior esquerda, diagonal posterior direita, diagonal frontal direita, e, novamente no centro, sendo esta última opção facultativa. Nas posições das diagonais a massa aplicada deve distar do centro a uma distância igual a $\frac{3}{4}$ da distância entre o centro e a borda do tabuleiro de pesagem. A frequência deste teste, bem como a forma de avaliação da excentricidade, são da responsabilidade de cada laboratório (OMCL Network, 2013).

Já a realização do teste de excentricidade pelo LCA pode ser considerado dispensável, uma vez que o histórico de calibrações demonstra que nunca houve qualquer erro deste tipo, uma vez que as pesagens realizadas durante as atividades quotidianas do laboratório são sempre realizadas no centro dos tabuleiros de pesagem. Este procedimento executado corretamente previne que os resultados obtidos sofram com o efeito da excentricidade (diferença de sensibilidade nos diferentes pontos do tabuleiro de pesagem).

Também se verificou que o LCA não utiliza todas as massas que tem á sua disposição na realização dos testes de verificação da calibração das suas balanças. Por esse motivo, construiu-se a tabela 1 que contém uma proposta para a aplicação dos pesos nos diferentes testes, em função da gama de trabalho de cada balança e de acordo com as recomendações internacionais referidas.

Tabela 1- Proposta para as massas a usar nos testes de verificação do estado de calibração das balanças do LCA.

Balança	Gama de trabalho (g)	Tipo de teste	Pesos (g)
1	0-210	Prévio	50
		Exatidão	10
			100
2	0-101	Prévio	50
		Exatidão	50
			100
3	0-3100	Prévio	2000
		Exatidão	150 (50+100)
			2000

II.2. Validação de métodos - Resultados

Um dos objetivos deste estágio no LCA foi a validação de métodos. Os métodos do estudo de validação realizado já são utilizados no âmbito da acreditação mas pretendeu-se acreditar as mesmas metodologias para novos elementos. Esta validação permitirá ampliar o âmbito de acreditação flexível global. As metodologias validadas foram a quantificação de Ca por ICP-OES, a quantificação de Mg por ICP-OES e a quantificação de Sb por ICP-MS, todos para a matriz água de consumo. Assim, o LCA poderá oferecer a futuros clientes uma avaliação da qualidade da água mais abrangente com uma determinação mais completa e respeitando o que está disposto no decreto-lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, que estabelece a qualidade da água destinada ao consumo humano.

Será apresentado como exemplo o trabalho desenvolvido para a quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES, tendo as outras duas metodologias validadas sido sujeitas a idêntico processo e tratamento de resultados. No final será apresentado um resumo comparativo das metodologias validadas.

II.2.1. Materiais e métodos

O equipamento utilizado para a técnica de espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente foi um ICP-MS XSeries Thermo com um nebulizador Burgener Miramist e um sistema Peltier.

O equipamento utilizado para a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente usado no âmbito deste trabalho foi um ICP-OES HORIBA JOBIN YVON (configuração radial) com um nebulizador Burgener Miramist.

Os comprimentos de onda utilizados para quantificar o cálcio e o magnésio por ICP-OES foram de 422,673 e de 279,800 nm, respetivamente.

O isótopo de antimónio com 123 unidades de massa atômica foi aquele que foi utilizado para quantificar esse elemento por ICP-MS.

As amostras de águas analisadas em ambos os equipamentos foram previamente acidificadas com ácido nítrico destilado a 1%, de modo a ficarem a pH inferior a 2.

A solução branco utilizada em ambos os equipamentos foi preparada de forma idêntica e trata-se de uma solução de ácido nítrico destilado a 1%, resultante da diluição de ácido nítrico destilado a 65% em água ultrapura.

As soluções padrão utilizadas no ICP-OES foram preparadas em balões de diluição de plástico. A solução branco foi utilizada para a diluição do padrão comercial mais concentrado.

Todas as soluções padrão utilizadas no ICP-MS foram preparadas em frascos de plástico, por pesagem, utilizando a solução branco para diluição do padrão mais concentrado.

Os padrões de verificação do limite de quantificação (PVLQ) e do padrão de verificação da reta de calibração (PVRC) foram preparados da mesma forma que os restantes padrões do método descrito, diferindo apenas na preparação da solução mãe utilizada inicialmente, uma vez que esta deve ser independente da utilizada na preparação dos padrões de calibração (pelo menos de lote diferente).

As amostras que apresentaram, após uma primeira análise, valores acima do padrão da reta de calibração com a maior concentração, foram diluídas com a solução branco de modo a ser quantificável na gama de trabalho do método.

II.2.2. Validação do método de quantificação de cálcio em águas de consumo por ICP-OES

II.2.2.1. Intervalo de concentrações de trabalho

O intervalo de trabalho pode ser definido como a gama de concentrações em que o método fornece medições com uma incerteza aceitável, ao longo da curva de calibração. O limite inferior desse intervalo é o limite de quantificação (LQ) e o limite superior deverá corresponder o último padrão da curva de calibração. O limite superior do método deverá ser determinado pela existência de anomalias na sensibilidade analítica ou por duas vezes o valor da concentração máxima encontrada em amostras. Antes da verificação do intervalo de trabalho do método deve-se proceder à avaliação do intervalo de trabalho do equipamento e perceber se este se adequa ao método a ser implementado. O intervalo de trabalho deve ser estudado para cada tipo de matriz, uma vez que matrizes diferentes podem necessitar de processos distintos de preparação de amostras e porque cada tipo de matriz pode conter interferentes específicos. Para a verificação do intervalo de trabalho do método deve-se, para uma determinada curva de calibração, analisar amostras com concentrações em todo o intervalo de trabalho que tenham tido idêntico processo de preparação e por fim analisar brancos. Deve-se também avaliar a linearidade da curva de calibração, podendo-se recorrer à análise estatística e a análise de resíduos da regressão linear (Eurachem, 2014).

O intervalo de concentrações de trabalho do método quantificação de cálcio por ICP-OES em águas de consumo, para o qual se realizou o estudo de validação, ficou estipulado entre 0,4 e 32,0 mg/L, o que corresponde aos padrões de menor e de maior concentração, respetivamente.

Curva de calibração

No estudo de validação da determinação de cálcio em águas de consumo por ICP-OES foram construídas 5 curvas de calibração. Será apresentado o exemplo de uma das curvas de calibração obtidas neste método e a sua verificação, nomeadamente a realização da calibração ponderada e a avaliação da linearidade. As restantes curvas podem ser consultadas no anexo II deste relatório.

Na tabela 2 apresentam-se os padrões de Ca utilizados para determinar uma reta de calibração, as respetivas médias do sinal analítico e o desvio padrão associado às réplicas efetuadas (3 réplicas por padrão).

Tabela 2 – Padrões de Ca (mg/L) utilizados para construir a reta de calibração, respectivas médias do sinal analítico e desvio padrão associado às réplicas efetuadas

Padrão	Ca (mg/L)	Média do sinal	Desvio padrão
P0	0,00	1,02E+01	6,40E-01
P1	0,40	4,98E+02	4,40E+00
P2	0,80	9,71E+02	8,79E+00
P3	2,00	2,70E+03	1,26E+01
P4	4,00	4,82E+03	2,48E+01
P5	8,00	9,68E+03	4,97E+01
P6	16,00	1,90E+04	2,20E+02
P7	32,00	3,81E+04	2,25E+02

A análise da tabela permite verificar que o sinal analítico em toda a gama dos padrões apresenta uma variação de três ordens de grandeza e o respetivo desvio padrão também aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração. Verificou-se a homogeneidade de variâncias nos padrões e conclui-se que não existe homocedasticidade. Assim, a utilização da regressão linear através do método dos mínimos quadrados não é adequada, uma vez que este tem como requisito a homogeneidade de variâncias para ser aplicado (Miller & Miller, 2010).

Para cumprir este requisito poderá diminuir-se a gama de trabalho, mas teriam de se preparar mais padrões e fazer mais curvas de calibração (mais custos para o LCA). Outra solução sem custos para o LCA será utilizar curvas de calibração ponderadas, que têm em conta a variabilidade de cada padrão o que permite obter curvas de calibração com uma distribuição equilibrada dos resíduos em sinal relativo.

Curva de calibração ponderada

Nas tabelas 3, 4 e 5 são apresentados os parâmetros calculados para a construção de uma curva de calibração ponderada de quantificação de Ca por ICP-OES em águas de consumo. Esta análise decorreu no dia 1 de Abril de 2015.

Tabela 3 - Parâmetros da curva de calibração ponderada para o Ca

Padrão	Conc (mg/L)	Média Sinal	si	si^2	t*si/M^0,5	1/si^2
P0	0,00	1,02E+01	6,40E-01	4,10E-01	1,59E+00	2,44E+00
P1	0,40	4,98E+02	4,40E+00	1,93E+01	1,09E+01	5,17E-02
P2	0,80	9,71E+02	8,79E+00	7,73E+01	2,18E+01	1,29E-02
P3	2,00	2,70E+03	1,26E+01	1,58E+02	3,12E+01	6,34E-03
P4	4,00	4,82E+03	2,48E+01	6,14E+02	6,16E+01	1,63E-03
P5	8,00	9,68E+03	4,97E+01	2,47E+03	1,23E+02	4,06E-04
P6	16,00	1,90E+04	2,20E+02	4,85E+04	5,47E+02	2,06E-05
P7	32,00	3,81E+04	2,25E+02	5,08E+04	5,60E+02	1,97E-05
Soma	63,20	7,58E+04	5,46E+02	1,03E+05	1,36E+03	2,51E+00
Média	7,90	9,47E+03	6,83E+01	1,28E+04	1,70E+02	3,14E-01

Tabela 4 - Parâmetros da curva de calibração ponderada para o Ca (continuação)

Padrão	Conc (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi)^2	wi*yi	(wi*yi)^2
P0	0,00	7,77E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,94E+01	6,30E+03
P1	0,40	1,65E-01	6,58E-02	4,33E-03	8,20E+01	6,73E+03
P2	0,80	4,12E-02	3,29E-02	1,08E-03	4,00E+01	1,60E+03
P3	2,00	2,02E-02	4,03E-02	1,63E-03	5,44E+01	2,96E+03
P4	4,00	5,18E-03	2,07E-02	4,29E-04	2,50E+01	6,23E+02
P5	8,00	1,29E-03	1,03E-02	1,07E-04	1,25E+01	1,56E+02
P6	16,00	6,56E-05	1,05E-03	1,10E-06	1,25E+00	1,55E+00
P7	32,00	6,26E-05	2,00E-03	4,01E-06	2,39E+00	5,69E+00
Soma	63,20	8,00E+00	1,73E-01	7,59E-03	2,97E+02	1,84E+04
Média	7,90	1,00E+00	2,17E-02	9,48E-04	3,71E+01	2,30E+03

Tabela 5 - Parâmetros da curva de calibração ponderada para o Ca (continuação)

Padrão	Conc (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi^2	wi*yi^2	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Ca] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	8,11E+02	1,04E+01	-2,12E-01	-2,08	0,00	-
P1	0,40	3,28E+01	2,63E-02	4,09E+04	5,03E+02	-4,87E+00	-0,98	0,40	0,99
P2	0,80	3,20E+01	2,63E-02	3,88E+04	9,96E+02	-2,50E+01	-2,57	0,78	2,53
P3	2,00	1,09E+02	8,07E-02	1,47E+05	2,47E+03	2,22E+02	8,22	2,18	9,00
P4	4,00	9,98E+01	8,29E-02	1,20E+05	4,94E+03	-1,21E+02	-2,52	3,90	2,47
P5	8,00	1,00E+02	8,26E-02	1,21E+05	9,87E+03	-1,82E+02	-1,88	7,85	1,85
P6	16,00	2,00E+01	1,68E-02	2,37E+04	1,97E+04	-7,25E+02	-3,82	15,41	3,68
P7	32,00	7,63E+01	6,41E-02	9,09E+04	3,94E+04	-1,32E+03	-3,46	30,93	3,35
Soma	63,20	4,70E+02	3,80E-01	5,83E+05					
Média	7,90	5,87E+01	4,75E-02	7,29E+04					

Onde,

si - Desvio padrão

wi - Peso

xi - Concentração

yi - Sinal instrumental

Através dos parâmetros apresentados foi possível determinar a curva de calibração ponderada (figura 3)

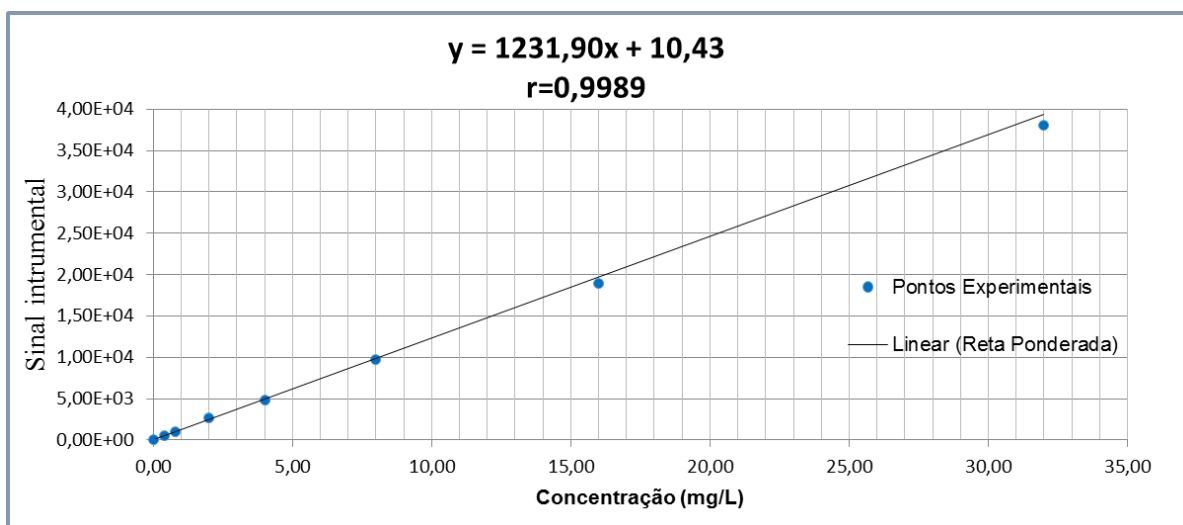


Figura 3 – Curva de calibração ponderada para a quantificação de cálcio por ICP-OES, onde x é a concentração de cálcio, y é o sinal instrumental e r o coeficiente de correlação.

Avaliação da linearidade

Depois da determinação da curva de calibração efetuou-se um estudo da sua linearidade. Para atingir este objetivo procedeu-se a uma avaliação do ajuste do modelo linear em relação ao modelo quadrático, segundo o teste de Mandel (Brüggemann, Quapp, e Wennrich, 2006). Esta avaliação trata-se de um teste estatístico que tem como objetivo avaliar se duas variâncias residuais, uma referente ao modelo linear e a outra ao modelo quadrático, são significativamente diferentes. O teste foi realizado de acordo com a seguinte expressão:

$$F_{test} = \frac{(N - 2) \times S_{e,2}^2 - (N - 3) \times S_{e,3}^2}{S_{e,3}^2} \quad (Eq. 1)$$

Onde,

N- Número de padrões utilizados na calibração;

$S_{e,2}$ – Desvio padrão residual associado ao modelo linear;

$S_{e,3}$ - Desvio padrão residual associado ao modelo quadrático.

O valor obtido de F_{test} é comparado com o valor tabelado F da distribuição Fisher/Snedecor, para um grau de confiança de 95%, com 1 grau de liberdade para o numerador e com $N-3$ graus de liberdade para o denominador. Se o F_{test} é menor que o F tabelado, significa que o ajuste do modelo quadrático não é significativamente diferente (melhor), devendo-se utilizar o modelo linear. Se o F_{test} é maior que o F tabelado, então o ajuste do modelo quadrático é significativamente diferente (melhor), devendo ser esse o utilizado.

Os resultados obtidos para o teste de Mandel da curva de calibração de Ca do dia 1 de abril de 2015 encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 – Teste de Mandel da curva de calibração de Ca do dia 1 de abril de 2015

Teste de Mandel	
$S_{e,2}$ (Mod. linear)	14,63
$S_{e,3}$ (Mod. quadrático)	14,40
F_{test}	1,19
F_{tab}	6,61

Observando a tabela 6, o F_{test} é menor do que o F_{tab} , o que indica que o modelo linear da curva de calibração de Ca apresenta um ajuste que é significativamente diferente (melhor) do que o ajuste do modelo quadrático, ou seja, a curva de calibração foi ajustada ao modelo mais adequado.

II.2.2.2. Sensibilidade analítica

A sensibilidade analítica é a resposta do instrumento a uma alteração da quantidade do analito analisada. Assim, a alteração da resposta é a inclinação da curva de calibração, dada pelo declive da reta. A sensibilidade analítica não é normalmente avaliada, expeto quando há conhecimento prévio que um determinado método é suscetível de sofrer alterações na resposta instrumental, nesse caso deve existir um histórico que permita determinar quais são os valores limites para o respetivo método (Eurachem, 2014).

Na tabela 7 são apresentados os resultados de 5 retas de calibração obtidas durante o estudo de validação para o método de quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES.

Tabela 7 - Declives e ordenadas na origem das retas de calibração utilizada para o estudo de validação de Ca por ICP-OES.

Data	Declive	Ordenada na origem
01/04/2015	1231,90	10,43
08/04/2015	1211,87	18,91
10/04/2015	1213,25	8,46
15/04/2015	1232,48	7,54
21/04/2015	1120,24	2,21

Analisando os valores do declive da tabela 7 concluir-se que o método apresenta uma sensibilidade de aproximadamente de 1200. Futuramente, a sensibilidade deveria ser analisada numa carta de controlo para testar a sua estabilidade, uma vez que o histórico obtido durante o estudo de validação ainda é reduzido.

II.2.2.3. Limite de deteção e limite de quantificação

O limite de deteção (LD) pode ser definido como a concentração mais baixa de analito que um método permite detetar com um determinado nível confiança. O limite de quantificação (LQ) é normalmente definido como a mais baixa concentração de analito detetada, em que o desempenho do método é aceitável para uma dada aplicação (Eurachem, 2014). A definição de desempenho aceitável não é consensual e em função da referência utilizada pode estar relacionada com a precisão e com a veracidade ou com a incerteza da medição (Shrivastava e Gupta 2011). O LD e o LQ são dois conceitos que apresentam definições diferentes consoante o contexto em que são utilizados e por isso é importante compreendê-los devidamente para evitar possíveis equívocos (Guia RELACRE 13, 2000; Guia RELACRE 3, 1996).

Usualmente o LD é estimado através da multiplicação por 3 do desvio padrão das determinações feitas em soluções branco, em que a concentração do analito é próxima de zero (branco). No entanto esta estimativa é apenas indicativa da concentração a partir da qual a deteção do analito pode ser considerada significativamente diferente de zero. Outros métodos podem ser utilizados para este cálculo se forem adequados à realidade de cada metodologia e de cada laboratório, como por exemplo através da utilização dos dados da curva de calibração (Currie, 1995).

O LQ é normalmente estimado pela multiplicação de um fator pelo desvio padrão das determinações feitas em soluções em que a concentração é próxima de zero. Para a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) o valor padrão desse fator é 10. No entanto o fator pode ser definido em função da concentração utilizada ou ter-se em consideração outras condições, como a estabilidade do desvio padrão das determinações de branco (Currie, 1995).

No LCA optou-se por considerar o LQ igual à concentração de analito do padrão de calibração de menor concentração. O LD é determinado a partir deste valor, considerando $LD=LQ/3$. O LD é validado a partir da análise de brancos, realizada ao longo de todos os dias de validação, que confirma que os valores de branco estão abaixo do valor do LD (Guia RELACRE 13, 2000; Guia RELACRE 3, 1996).

A determinação do LD e do LQ de um método é essencial para se conhecer a partir de que concentração é possível obter resultados fiáveis. Esta questão é mais pertinente quando se utilizam métodos para analisar amostras em que a quantidade de analito se apresenta em baixas concentrações. A reavaliação desses dois parâmetros deve ser realizada de forma sistemática, pois são suscetíveis de variações ao longo do tempo.

O LD para o método de quantificação de cálcio em águas de consumo por ICP-OES é de 0,13 mg/L, considerando o limite de quantificação de 0,4 mg/L, (igual à concentração do padrão mais baixo da reta de calibração). Para confirmar o LD foram efetuadas 82 leituras da solução branco em 5 dias diferentes (valores podem ser consultados no anexo II). Na figura 4 está representado um gráfico que contem os valores obtidos para os brancos (em concentração) e o valor do LD, representado por uma linha vermelha.

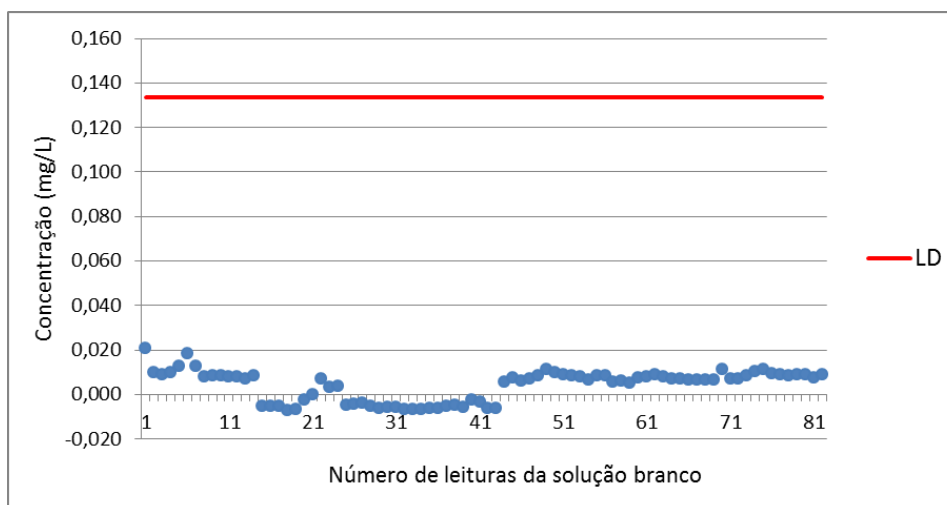


Figura 4 – Concentração das soluções de branco (mg/L) e valor do limite de deteção (LD)

A análise da figura 4 possibilita verificar a grande diferença entre os valores de branco e o valor do LD, bem como a reduzida dispersão dos valores das análises ao branco. Assim, tendo em conta os resultados obtidos comprova-se que o risco de detetar ruído é muito reduzido, prevenindo-se desta forma falsos positivos.

Ao estabelecer-se um LD de 0,13 mg/L para este método, o Decreto-Lei nº 306/2007 é cumprido, pois obriga que a determinação de cálcio em águas de consumo seja realizada por meio de métodos analíticos que tenham um LD igual ao inferior ao correspondente a 10% do valor máximo desejável para o cálcio, ou seja, 10 mg/L.

O limite de quantificação foi verificado através da análise de um padrão com a mesma concentração do que o padrão com concentração mais baixa (concentração que corresponde ao limite de quantificação), mas preparado de forma independente (PVLQ). Foram realizadas um total de 51 análises deste padrão ao longo dos 5 dias de validação, tendo sido calculado o respetivo erro de justeza (%) da seguinte forma:

$$\text{Erro de justeza (\%)} = \frac{V_o - V_{real}}{V_{real}} \times 100 \quad (Eq. 2)$$

Onde,

V_o – Valor observado

V_{real} – Valor real ou verdadeiro

Os valores das leituras e erros de justeza (%) podem ser consultados no Anexo II. Na figura 5 são representados graficamente (carta de controlo) os valores dos erros de justeza (%) do padrão de verificação do limite de quantificação (PVLQ). A linha verde é o valor da média das leituras de PVLQ, as linhas amarelas são os limites de aviso (média+2s), e as linhas vermelhas são os limites de rejeição (média+3s).

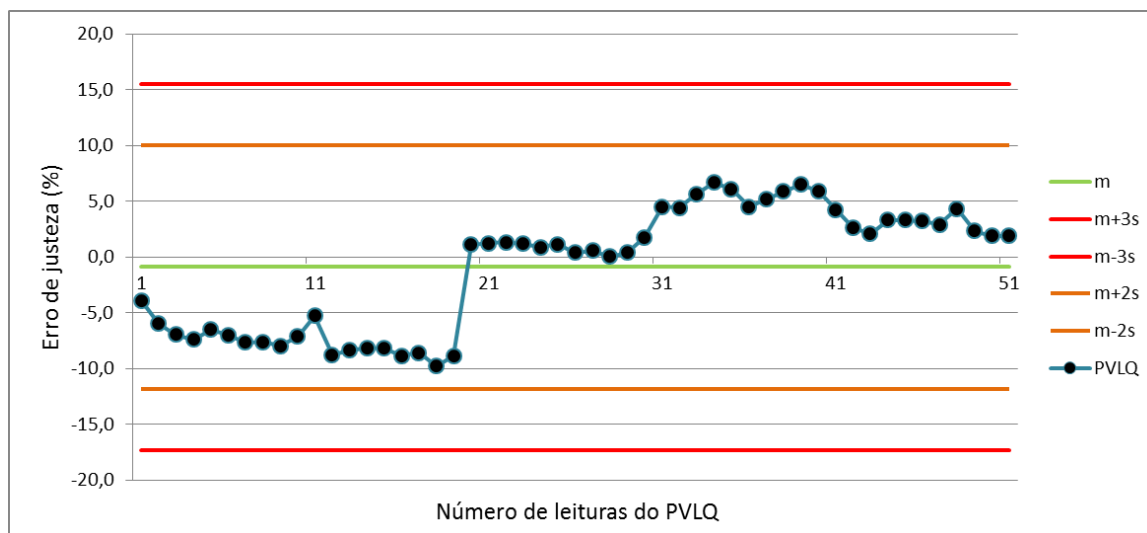


Figura 5 – Carta de controlo para o PVLQ do Ca quantificado por ICP-OES, onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

A análise da carta de controlo do PVLQ (Figura 5) permite concluir que existem alterações ao longo do tempo. Estas alterações correspondem a leituras de padrões diferentes, uma vez que em cada dia foi usado um padrão preparado de novo e condições operacionais diferentes. As condições operacionais são diferentes, porque em cada dia o equipamento apresenta características diferentes, tais como a sensibilidade ou a temperatura. Outra das conclusões que se pode retirar da carta de controlo é que todas as determinações de Ca no PVLQ obtiveram um erro de justeza compreendido entre os -10 e 10%, conforme estabelecido no LCA.

Tendo em consideração o que foi mencionado anteriormente e que o Decreto-Lei nº 306/2007 indica que a análise de cálcio em águas de consumo seja realizada com métodos com um erro máximo de veracidade de 10%, considera-se como máximo aceitável de erro de justeza para o limite de quantificação deste método o valor de 10%.

II.2.2.4. Seletividade

A seletividade de um método é a medida da capacidade de determinar a quantidade de um analito específico em matrizes com um comportamento semelhante (Chem. Pure Appl., 2001). A quantificação de um analito nunca é direta, pois as medições são executadas através de uma propriedade. Um exemplo é uma metodologia que determina a luz absorvida, que por sua vez está relacionada com o composto que se pretende quantificar. Assim, para salvaguardar a seletividade de um método, tem que se garantir que

a propriedade utilizada se deve somente à presença do analito. Se houver agentes físicos ou químicos com a capacidade de intervir nessa propriedade, a seletividade é reduzida, o que irá originar erros de justeza. Em termos de seletividade é relevante definir adequadamente o analito a quantificar, uma vez que este pode estar sob diferentes formas. Por exemplo, conhecer se o analito está complexado ou livre, ou se apresenta diferentes estados de oxidação poderá significar ter resultados com erros de justeza. Contudo, as interferências podem ser estimadas com recurso a brancos (amostras sem a presença do analito) ou com a utilização de amostras em que se conhece bem a quantidade do composto a determinar (por exemplo, amostras em que o analito foi quantificado por métodos de referência) (Eurachem, 2014).

A seletividade no método quantificação de Ca em água de consumo por ICP-OES, foi avaliada através do estudo da possibilidade da existência de interferências espectrais provenientes do elemento ferro (Fe). O ferro foi estudado porque segundo o *Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, An Atlas of Spectral Information* este elemento pode causar interferências, uma vez que o ferro (Fe) emite alguma radiação com o mesmo comprimento de onda em que o presente método opera, 422,673 nm (risca mais adequada para quantificar o Ca). Na decisão da realização deste estudo, também foi tido em conta o fato do ferro ser um elemento presente com frequência e em quantidades elevadas na matriz água de consumo.

Para este estudo de interferências foram analisados três padrões de ferro monoelementares de diferentes concentrações, com base no valor paramétrico estipulado no Decreto-Lei nº 306/2007. As concentrações de ferro selecionadas foram: 100 µg/L, metade do valor paramétrico; 200 µg/L, o valor paramétrico e 400 µg/L, duas vezes o valor paramétrico. Desta forma, garantiu-se que o estudo da influência do elemento ferro tenha sido efetuado em soluções com concentrações próximas das encontradas em amostras reais. O estudo foi realizado através da análise de 10 leituras de cada padrão em três dias diferentes.

Para todas as leituras efetuadas, obtiveram-se resultados abaixo do limite de detecção do método (Anexo II), concluindo-se que neste método o Fe até 400 µg/L não provoca interferência espectral na quantificação de Ca.

Interferências de matriz

Para avaliar as interferências de matriz foram utilizados neste trabalho testes de recuperação. Nestes testes são analisadas amostras, onde previamente foi determinada a sua concentração e às quais foram adicionados volumes de soluções com concentrações de analito conhecidas. Por fim, calcula-se a percentagem de recuperação do analito com recurso à seguinte expressão:

$$Recuperação(\%) = \frac{[(C_f \times V_f) - (C_a \times V_a)]}{C_{adic} \times V_{adic}} \times 100 \quad (Eq. 3)$$

Onde,

C_f - Concentração do analito na amostra fortificada

C_a - Concentração do analito na amostra

C_{adic} - Concentração do analito na solução fortificante

V_f - Volume de amostra fortificada

V_a - Volume da amostra

V_{adic} - Volume da solução de reforço adicionada

As interferências de matriz do método quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES foram avaliadas através de 37 testes de recuperação (resultados no Anexo II). Com base nos resultados obtidos foi construída a carta de controlo de médias, apresentada na figura 6.

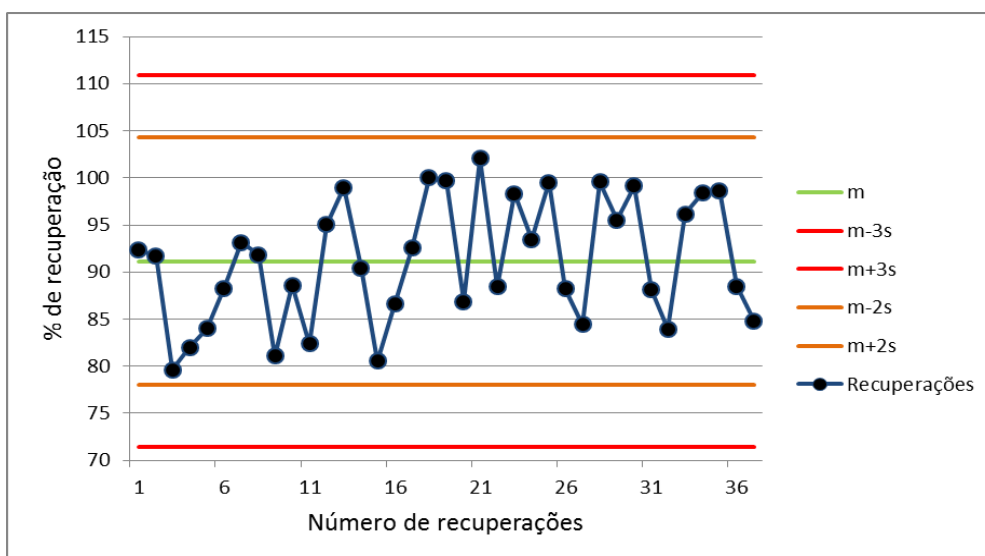


Figura 6 – Carta de controlo para as % de recuperação para o Ca em águas de consumo. Onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

A análise à carta de controlo permite verificar que os resultados das recuperações apresentam uma distribuição regular, sempre entre as linhas de aviso e sem valores anómalos. No entanto, verifica-se que existe um erro sistemático, uma vez que a maioria dos resultados é inferior a 100% (linha a verde). No Anexo II, onde estão os resultados obtidos para as recuperações, constata-se que nas situações em que o sinal da amostra fortificada está próximo da concentração do padrão mais alto existe um erro sistemático. Uma possível origem desse erro é devido a um fenómeno de saturação do sinal, que é um fenómeno que ocorre quando um método analítico apresenta uma diminuição da sensibilidade para as concentrações mais elevadas da sua gama de trabalho, proporcionando quantificações subestimadas.

Assim, proponho que o controlo de qualidade do estudo de recuperações para o método seja realizado considerando trabalho conforme as recuperações que estejam entre 80 e 120 %, como é normalmente adotado no LCA. O valor considerado para este critério baseia-se no fato de os valores obtidos estarem dentro desse intervalo. Apesar do limite inferior deste critério estar próximo de alguns valores obtidos, deve-se ter em consideração que o trabalho foi realizado com um número reduzido de amostras fortificadas.

II.2.2.5. Veracidade

A veracidade é definida como a medida de proximidade entre o valor de referência (valor verdadeiro) e a média de um número infinito de determinações executadas por um mesmo método. A determinação da veracidade é uma tarefa teoricamente impossível, mas é possível estimar o parâmetro considerando um determinado número de amostras, através da análise do erro de justeza.

A forma mais comum de cálculo do erro de justeza é por subtração entre a média das determinações da concentração das amostras e um valor de referência. A avaliação do erro de justeza deve ser efetuada tendo em conta todo o âmbito do método em estudo, ou seja toda a gama de trabalho e todos os géneros de matrizes em que o método será utilizado.

Para avaliar o erro de justeza, normalmente recorre-se à análise de várias réplicas de materiais de referência. Posteriormente é calculado a média e o desvio padrão dessas determinações e comparados com os valores do certificado do material de referência (valores de referência). Quando não é possível a utilização de um material de referência,

pode-se recorrer a testes de recuperação. Neste caso, o cálculo do erro de justeza não é tão rigoroso, uma vez que a forma e tipo de ligação do analito adicionado com a matriz não tem as mesmas características do analito naturalmente presente na amostra. Outra forma de ultrapassar o problema da incapacidade de possuir um material de referência, é recorrer à comparação de resultados obtidos através de um outro método analítico, com resultados válidos. Esta abordagem tem a vantagem do método ser validado/verificado com amostras reais (Eurachem, 2014).

Para o estudo da veracidade do método quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES foram determinadas as concentrações de Ca de um material de referência certificado (MRC), o NIST 1643e. As concentrações obtidas e os respectivos erros de justeza são apresentados na tabela 8 e o valor certificado deste MRC para a concentração de Ca é de 32,30 mg/L.

Tabela 8 – Concentração (mg/L) obtida para o MRC NIST 1643e e respectivos erros de justeza (%)

Data	Conc. lida (mg/L)	Erro de justeza (%)
01/04/2015	28,93	-10
08/04/2015	29,94	-7
10/04/2015	28,95	-10
15/04/2015	29,60	-8
21/04/2015	29,57	-8
21/04/2015	29,97	-7

O critério estabelecido para a avaliação da veracidade a utilizar no controlo da qualidade do método foi o de 10% (valores de MRC que apresentem um erro de justeza absoluto igual ou inferior a 10%). Essa decisão tem por base os valores dos erros de justeza obtidos, uma vez que se encontram todos nesse intervalo, apesar do reduzido número de determinações. A tabela 8 permite constatar que os valores da concentração de Ca no MRC se encontram abaixo do valor certificado, apresentando erros de justeza negativos. A causa deste erro sistemático poderá ser devida aos fenómenos de saturação do sinal, já referida anteriormente, uma vez que o valor de referência do MRC se encontra próximo da concentração do padrão de maior concentração da curva de calibração. À medida que o

laboratório tenha mais experiência e histórico com este método, espera-se a redução deste erro sistemático.

Assim, em termos de veracidade, este método satisfaz a legislação nacional referente à avaliação da qualidade da água de consumo, o Decreto-Lei nº 306/2007; este estipula que a análise de cálcio nessa matriz deverá ser executada com métodos com um erro de veracidade de no máximo de 10%.

II.2.2.6. Precisão

A precisão de um método é a medição da distribuição de um conjunto de resultados. Para a quantificação da precisão são usados parâmetros estatísticos que descrevem a amplitude da distribuição de valores, como o desvio padrão e o desvio padrão relativo. Usualmente são considerados três tipos de precisão: a repetibilidade, a reprodutibilidade e a precisão intermédia. A repetibilidade é caracterizada por determinações executadas sempre pelo mesmo analista, no mesmo equipamento e em intervalos de tempo curtos. Esta determinação é a que normalmente apresenta resultados mais baixos, porque os desvios padrões são também inferiores, dada a reduzida variabilidade de fatores externos. A reprodutibilidade é aquela em que as determinações são feitas em condições em que os diferentes parâmetros variam, nomeadamente analistas, equipamentos e intervalos de tempo distintos. Esta é a precisão obtida quando as determinações são executadas, por exemplo, em diferentes laboratórios. Geralmente, a reprodutibilidade apresenta os resultados mais elevados porque há mais fatores externos a variar. A precisão intermédia encontra-se entre as duas, uma vez que as determinações são executadas num mesmo laboratório, mas com um ou dois fatores distintos. Esta precisão é muitas vezes usada para avaliar as diferentes fontes de variabilidade na rotina de um laboratório e é capaz de fornecer a precisão mais aproximada da realidade desse laboratório. Assim, a precisão intermédia deve ser aquela que o laboratório deve determinar e ter em consideração na sua rotina.

Para a determinação da precisão do método é importante ter em conta a concentração do analito, por isso, é indispensável fazer esta avaliação em toda a gama de trabalho do método.

Para a avaliação da precisão a matriz mais adequada de estudo não é a de um material de referência certificado porque tem pouca variabilidade. Nesta determinação as

amostras utilizadas devem ser semelhantes às amostras reais em termos de matriz, concentração do analito, homogeneidade e estabilidade. As réplicas utilizadas devem ser independentes, ou seja, devem estar sujeitas a todo o procedimento do método, incluindo a preparação da amostra. O número mínimo de réplicas a determinar para este tipo de avaliação depende da natureza de cada método, sendo normalmente utilizadas entre 6 a 15 para cada tipo de amostra (Eurachem, 2014).

Como estudos alternativos para a avaliação da precisão podem ser utilizados os resultados de ensaios de comparação interlaboratorial ou os resultados obtidos no estudo da determinação da veracidade de um determinado método (EA-4/18, 2010; Guia RELACRE 7, 1996)

Coefficiente de variação das amostras

No estudo do coeficiente de variação das amostras, os resultados obtidos para o desvio padrão relativo (DPR) foram calculados a partir de três leituras consecutivas realizadas em amostras, MRC e padrões. Neste estudo foram excluídas as leituras que se apresentavam fora da gama de trabalho do método. O estudo baseou-se em 399 valores de DPR, apresentados em percentagem, resultado das determinações de Ca realizadas durante a validação do método.

Na figura 7 é apresentada a carta de controlo para os valores de DPR obtidos.

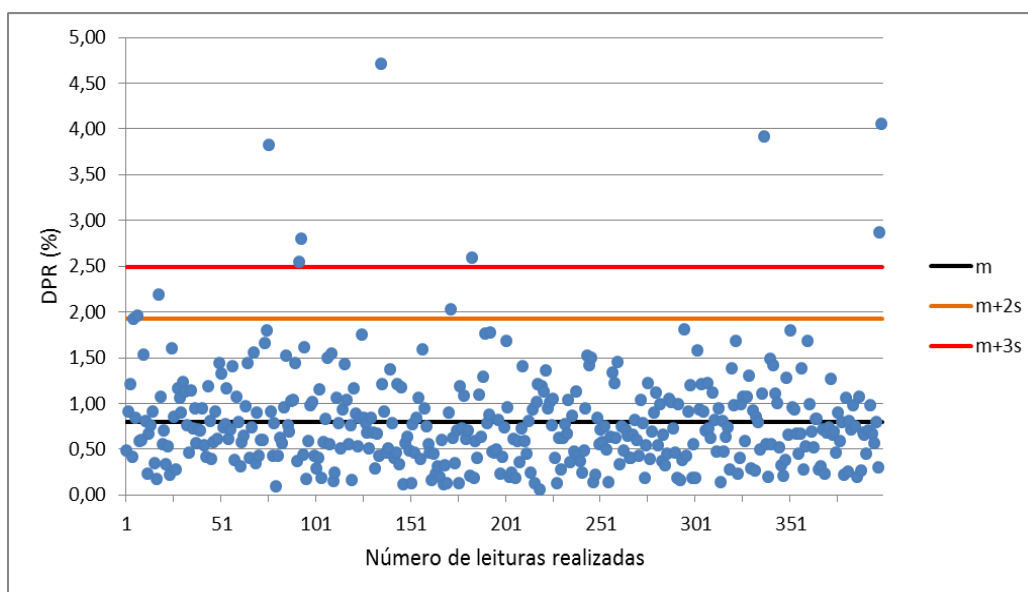


Figura 7- Carta de controlo dos valores da % de desvio padrão relativo (DPR), onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

O critério estabelecido para o controlo de qualidade, no que diz respeito ao DPR, foi inferior a 5%. A análise da carta de controlo da figura 8 permite verificar um DPR (%) médio de aproximadamente 0,8%, podendo-se concluir que a dispersão de valores é reduzida. A análise à carta de controlo permite verificar que o limite de rejeição obtido é de 2,5% e fora deste limite verificam-se apenas 8 valores, de uma amostragem com 399 valores. Quando se proceder à revisão dos parâmetros de controlo de qualidade o DPR% máximo poderá passar a ser 2,5%.

Coefficiente de variação de repetibilidade

A repetibilidade do método de quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES foi estimada pelo coeficiente de variação de repetibilidade (CVR) (Guia RELACRE 13, 2000). Para cada amostra o valor obtido é dado pela expressão seguinte:

$$CVR(\%) = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad (Eq. 4)$$

Onde,

S_{ri} - Desvio padrão de repetibilidade associada aos resultados considerados;

\bar{x} - Média aritmética dos resultados considerados.

A estimativa do CVR (%) foi efetuada através de um conjunto de 10 leituras da mesma amostra, realizadas em condições de repetibilidade. As amostras estudadas foram dois padrões (PVRC e PVLQ) e duas amostras reais (cont e CC1), obtendo-se um total de 17 conjuntos de determinações de CVR (%), em 5 dias diferentes (valores das 10 leituras de cada padrão ou amostra, obtidos em cada dia estão no Anexo II). Na tabela 9 são apresentados os valores de CVR (%) obtidos e o respetivo padrão ou amostra a que correspondem, assim como o dia em que as leituras foram realizadas.

Tabela 9 – Valores de CVR (%) estimados para o Ca

Data	Amostra	CVR (%)
01/04/2015	PVRC	0,5
01/04/2015	cont	3,1
01/04/2015	CC1	0,8
07/04/2015	PVRC	0,6
07/04/2015	CC1	3,8
07/04/2015	PVLQ	0,4
10/04/2015	PVRC	0,6
10/04/2015	cont	6,6
10/04/2015	CC1	0,6
10/04/2015	PVLQ	0,8
15/04/2015	PVRC	0,8
15/04/2015	cont	7,5
15/04/2015	CC1	0,7
15/04/2015	PVLQ	0,8
21/04/2015	PVRC	0,7
21/04/2015	cont	3,4
21/04/2015	CC1	0,7

A figura 8 apresenta a carta de controlo de médias, para se avaliar mais facilmente a dispersão de valores de CVR (%).

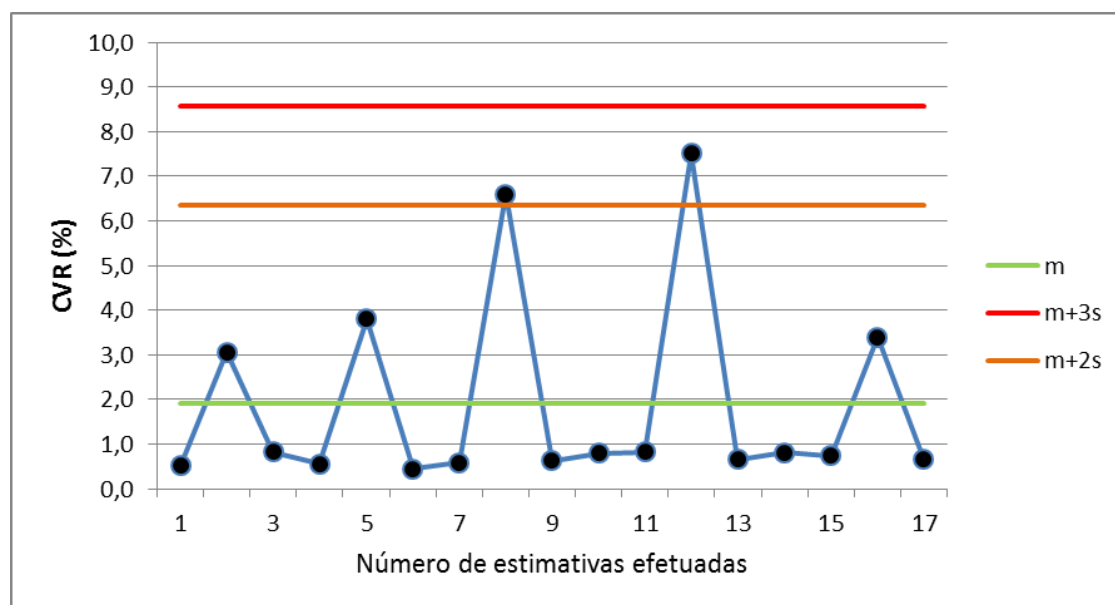


Figura 8 – Carta de controlo para os valores estimados de CVR (%), onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

A análise da carta de controlo da figura 8 permite concluir que a maioria dos valores de CVR obtidos é inferiores a 1%, havendo apenas 5 pontos que ultrapassaram esse valor. Quatro desses valores pertencem à amostra “cont”, o que pode significar que esta tem uma matriz mais complexa, que se reflete na variabilidade das 10 leituras efetuadas. Um dos pontos pertence à amostra “CC1”, o que pode significar também a existência de alguma complexidade na matriz ou uma menor homogeneidade da solução nesse dia, visto que nos restantes dias dessa amostra apresenta valores de CVR abaixo dos 1%. É de salientar que tanto o PVLQ como o PVRC são padrões e por isso têm matrizes mais simples do que as amostras, o que justifica a obtenção de valores baixos de CVR para estas soluções. Devido à existência de limitações no acesso ao equipamento durante a validação não foi possível estudar o CVR para concentrações próximas do limite de quantificação; sugiro que se realize um estudo de reavaliação dos critérios deste método de análise, pois seria útil conhecer a repetibilidade nessa zona da gama de trabalho.

O valor de CVR selecionado para caracterizar a repetibilidade do método foi de 10%. A escolha deste está relacionada com o estudo dos valores de CVR (%) para este método, em que todos se encontravam nesse intervalo, sendo o valor mais elevado de 7,5%. A definição deste critério permitirá cumprir o Decreto-Lei nº 306/2007, que estabelece que a determinação de cálcio em águas de consumo seja efetuada através de métodos cujo valor de precisão máximo seja de 10%.

Avaliação de duplicados

Para o método quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES procedeu-se a uma avaliação de duplicados obtidos pela realização de duas leituras numa mesma amostra e no mesmo dia. Para cada par de leituras foi calculado a respetiva diferença relativa (%), segundo a expressão:

$$Diferença\ relativa\ (\%) = \frac{|V_1 - V_2|}{\bar{V}} \times 100 \quad (Eq. 5)$$

Onde,

V_1 e V_2 - Valores obtidos nas leituras realizadas;

\bar{V} - Média aritmética dos valores obtidos nas duas leituras.

Neste estudo foram analisados 31 duplicados a partir de 9 amostras e em 5 dias independentes (resultados das leituras, bem como a diferença, média e a diferença relativa (%) para cada duplicado estão no Anexo II). Na figura 9 é apresentada a carta de controlo da diferença relativa (%) dos 31 duplicados.

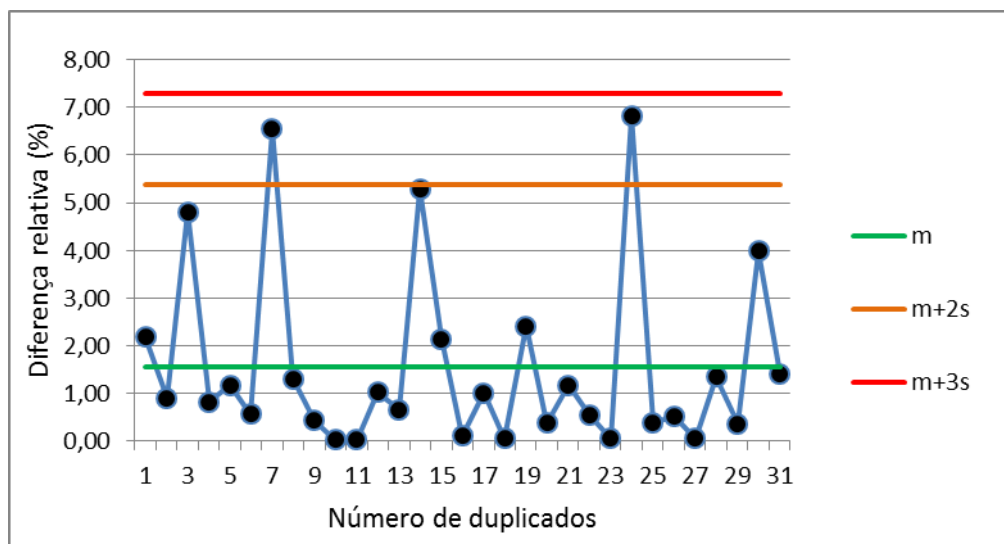


Figura 9 – Carta de controlo para os valores das diferenças relativas (%) dos duplicados, onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

Observando-se a carta de controlo de duplicados é evidente a existência de pequena variabilidade na diferença relativa (%). Os valores acima de 3% pertencem a amostras com uma matriz mais complexa, à semelhança do observado no estudo do CVR.

Os resultados da avaliação de duplicados comprovam o critério estipulado para o CVR, uma vez que todas as diferenças relativas (%) dos duplicados são inferiores a 10%. Assim, o critério adotado para a avaliação de duplicados será de 10%, o que permite cumprir a legislação nacional (máximo de 10% no valor da precisão).

Precisão intermédia

A precisão intermédia (Si) foi estimada com amostras diferentes através das leituras de 5 duplicados por dia, durante pelo menos 3 dias. A determinação deste parâmetro neste estudo pretende avaliar a influência da análise realizada em dias diferentes na variabilidade dos dados.

A estimativa da Si foi efetuada com uma tabela ANOVA (fator único) construída a partir das leituras dos duplicados das amostras. A Si de um método pode ser calculada através da combinação das duas componentes da variância, a dentro dos grupos e entre grupos. A variância dentro dos grupos está relacionada somente com as duas réplicas de cada duplicado. A variância entre grupos está relacionada com distribuição em todos os duplicados. A variância dentro dos grupos (ou variância de repetibilidade) corresponde ao valor da soma da média dos quadrados dentro do grupo (MS_w), da tabela ANOVA. A variância entre grupos ($S_{between}^2$) é calculada utilizando a expressão da Eq.7 (Eurachem, 2014).

$$Si = \sqrt{MS_w + S_{between}^2} \quad (Eq. 6)$$

$$S_{between}^2 = \frac{MS_b - MS_w}{n} \quad (Eq. 7)$$

Onde,

Si - Precisão intermédia

MS_w - Soma da média dos quadrados dentro do grupo

$S_{between}^2$ - Variância entre grupos

MS_b - Soma da média dos quadrados entre grupos

n - Número de leituras efetuadas à amostra

Por fim, a Si é transformada numa grandeza relativa, para facilitar a interpretação de resultados. Essa conversão é realizada segundo a expressão:

$$Si (\%) = \frac{Si}{\bar{x}} \times 100 \quad (Eq. 8)$$

Onde,

S_i (%) – Precisão intermédia relativa em percentagem

\bar{S}_i – Precisão intermédia

\bar{x} – Média aritmética das leituras consideradas da amostra

A S_i (%) para o método quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES foi estimada para 2 padrões (PVLQ e PVRC) e para duas amostras (cont e CC1). As leituras dos duplicados e os valores obtidos pela ANOVA para cada amostra são apresentadas no anexo II. Na tabela 10 são apresentados os valores da S_i (%), a média das concentrações das leituras e o número de dias em que as leituras foram executadas, para cada amostra.

Tabela 10 – Valores de S_i estimados (%) para cada amostra, considerando o número de dias em que foram realizadas estas determinações e a média das leituras

Amostra	Dias	Média (mg/L)	S_i (%)
PVLQ	3	0,413	2,05
PVRC	5	3,85	3,28
cont	4	5,19	7,84
CC1	5	14,25	3,67

Analisando a tabela 10 verifica-se que os valores mais baixos de S_i (%) pertencem aos padrões (têm uma matriz simples) e os valores superiores de S_i dizem respeito a determinações em amostras (têm uma matriz mais complexa). O maior valor de S_i é da amostra “cont”, já no estudo do CVR e na avaliação de duplicados, esta foi a amostra que apresentou maior variabilidade.

Tendo em conta o reduzido número de valores determinados de S_i e que este estudo não abrangeu toda a gama de trabalho, deverá estabelecer-se um critério com um intervalo alargado para que a informação fornecida aos clientes seja verdadeira. O critério adotado para o S_i foi de 10 %, o que permite cumprir a legislação nacional no que respeita à qualidade das águas.

II.2.2.7 Incerteza da medição

A incerteza de uma medição é o intervalo de valores que podem ser considerados para uma determinada quantidade medida. Qualquer estimativa de incerteza de uma medição deve ter em conta todos os fatores conhecidos que influenciam o resultado final. Cada um desses fatores possui uma incerteza associada e a combinação dessas incertezas é calculada segundo procedimentos bem estabelecidos. A estimativa de incerteza pode ser determinada seguindo diferentes estratégias e abordagens (EA-4/16, 2003; EURACHEM/CITAC, 2012; Guia Eurachem/Relacre 1, 2002; GUM-JCGM, 2008; IPAC OGC007, 2007; JCGM, 2008a, 2008b). A estratégia a adotar no cálculo da incerteza deve ter em consideração os aspetos do método, como a precisão ao longo do tempo (por exemplo, a precisão intermédia e a reprodutibilidade), o erro de justeza, a incerteza de materiais de referência e as incertezas de calibração dos equipamentos (EA-4/02, 1999). Os valores das incertezas podem ser desprezados se forem muito mais pequenos do que a precisão global do método. Podem ainda ser considerados outros fatores que influenciam a operacionalidade do método, como por exemplo, a temperatura ou a humidade (Eurachem, 2014).

A estimativa da incerteza para os métodos em estudo foi realizada através de duas estratégias que constam na norma internacional ISO 11352:2012. Uma utiliza os dados das leituras de um MRC, que neste caso específico serão as leituras do MRC utilizados durante os estudos de validação dos métodos. A outra estratégia utiliza os dados de ensaios de comparação interlaboratorial (ECI's), e só é possível a sua estimativa porque o LCA tem vindo a participar desde 2009, em ECI's com os três métodos/elementos em estudo. Estas estratégias de estimativa apresentam a vantagem de serem globais, ou seja, a incerteza estimada pode ser utilizada em toda a gama de trabalho, o que significa que não é necessário a estimativa da incerteza para cada resultado individual. Nestas estratégias, a incerteza é estimada através da combinação de duas incertezas de naturezas diferentes, uma associada à veracidade e a outra associada à precisão (precisão intermédia). Os cálculos das duas estratégias seguem procedimentos semelhantes, diferindo apenas na forma de determinar a componente da incerteza associada à veracidade.

De seguida, são explicados em detalhe os passos necessários para estimar a incerteza através das duas estratégias mencionadas.

Na estratégia que utiliza os dados das determinações de um MRC, a incerteza relativa associada à veracidade (u_b), das leituras do MRC, é obtida através das expressões seguintes:

$$u_b = \sqrt{b^2 + \left[\frac{S_b}{\sqrt{n_M}} \right]^2 + u_{cref,rel}^2} \quad (Eq. 9)$$

$$u_{cref,rel} = \frac{U_{MRC}/K}{MRC} \quad (Eq. 10)$$

Onde,

b – Erro relativo associado às leituras do MRC

S_b – Desvio padrão relativo associado às leituras do MRC

n_M – Número de leituras efetuadas ao MRC

$U_{cref,rel}$ – Incerteza relativa do valor de referência do MRC

U_{MRC} – Incerteza expandida do MRC

K – Fator de expansão referido no certificado do MRC

MRC – Valor de referência da concentração do MRC

Na estratégia que usa os dados dos resultados dos ECI's, a incerteza relativa associada à veracidade (u_b), é obtida através das expressões seguintes:

$$u_b = \sqrt{D_{rms}^2 + \bar{u}_{cref}^2} \quad (Eq. 11)$$

$$D_{rms}^2 = \frac{\sum D_i^2}{n_{ilc}} \quad (Eq. 12)$$

$$\bar{u}_{cref} = \frac{\sum u_{cref,i}}{n_{ilc}} \quad (Eq. 13)$$

$$u_{cref,i} = 1,25 \times \frac{S_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}} \quad (Eq. 14)$$

Onde

D_{rms}^2 – média das diferenças;

\bar{u}_{cref} – incerteza média atribuída aos valores das amostras dos ECI's;

D_i – diferença relativa entre o valor determinado e o valor estipulado na amostra do ECI;

n_{ilc} – número de ECI's;

$u_{cref,i}$ – média robusta da incerteza associada a um valor estipulado para uma amostra de um ECI;

$S_{R,i}$ – desvio padrão relativo de reprodutibilidade de um ECI;

$n_{p,i}$ - número de laboratórios participantes no ECI.

Para as duas estratégias, a incerteza relativa associada à precisão (u_{RW}) é a precisão intermédia do método que pode ser considerada igual ao desvio padrão de amostras de controlo. Isto pode ser considerado se as amostras de controlo forem estáveis, tenham passado por todo o procedimento analítico, apresentem níveis de analito e género de matriz semelhante às das amostras reais e terem sido analisadas sob condições de precisão intermédia (ISO 11352, 2012).

A incerteza relativa combinada (u_c) é calculada por meio da seguinte expressão:

$$u_c = \sqrt{u_b^2 + u_{RW}^2} \quad (Eq. 15)$$

A incerteza deve ser apresentada sob a forma de uma incerteza expandida, para tal, deve-se multiplicar incerteza padrão por um fator de expansão, que neste caso é a incerteza combinada. Normalmente, o fator de expansão utilizado é o 2, uma vez que permite obter uma incerteza com um grau de confiança de 95%.

Para a quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES e para a estimativa da incerteza através da estratégia que utiliza os dados das leituras de um MRC foram utilizados os dados das leituras do MRC apresentados na tabela 8. Também se utilizaram os dados constantes no certificado do MRC referentes ao Ca: valor referência = 32,30 mg/L; incerteza expandida = 1,10 mg/L e fator de expansão = 2,8.

Na estimativa da incerteza usando a estratégia que utiliza os resultados dos ECI's utilizaram-se os dados de 16 ECI's para o elemento cálcio (Anexo II).

Para as duas estratégias, a incerteza associada à precisão (u_{RW}) foi considerada como sendo igual ao desvio padrão relativo das leituras do MRC, uma vez que a análise deste cumpre com os requisitos de uma amostra de controlo mencionados anteriormente.

Na tabela 11, são apresentados os valores obtidos para a incerteza relativa associada à veracidade, a incerteza relativa associada á precisão, a incerteza relativa combinada e a incerteza relativa expandida, obtidas para cada uma das estratégias acima mencionadas.

Tabela 11 – Incertezas relativas (%) para a determinação de Ca em águas de consumo por ICP-OES estimadas através das duas estratégias

	Incerteza relativa (%) (Através do MRC)	Incerteza relativa (%) (Através dos ECI's)
u_{RW}	1,56	
u_b	8,79	11,39
u_c	8,93	11,49
$U_{\text{método}}$	17,9	23,0

A observação da tabela 11 permite afirmar que a incerteza obtida através do cálculo usando o MRC é menor do que a incerteza obtida através dos dados dos ECI's. Tal fato deve-se a que a incerteza obtida através do MRC tem em conta apenas uma amostra, para a qual se realizaram apenas 6 leituras e durante um mês. Estas circunstâncias fizeram com que a componente da incerteza associada á veracidade fosse inferior à obtida com os resultados dos ECI's. A estimativa da incerteza através dos resultados dos ECI's teve em consideração 16 amostras diferentes, e um período de 6 anos, o que permite a construção de um histórico suficiente para determinar uma variabilidade representativa do método em causa. Por tudo isto, considero que a incerteza que deve ser adotada deverá ser aquela que foi calculada através dos ECI's, uma vez que é um valor mais representativo da realidade do laboratório.

II.2.3. Resumo da validação dos métodos e sua interpretação

Para além da validação do método da quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES também foram validados outros dois métodos, a quantificação de Mg em águas de consumo por ICP-OES e a quantificação de Sb por ICP-MS em águas de consumo, os dados resultantes do estudo de validação destes dois métodos podem ser consultados no Anexo III e no Anexo IV, respetivamente. O estudo de validação dos três métodos foi executado com base no mesmo procedimento interno de validação do LCA. As tabelas 12, 13 e 14 apresentam os parâmetros de desempenho selecionados para cada um dos métodos, bem como os resultados obtidos (valor máximo ou mínimo). Cada tabela apresenta os parâmetros de desempenho para cada método.

A partir da análise das tabelas 12, 13 e 14 é possível efetuar uma comparação dos três métodos.

Relativamente às recuperações, os três métodos apresentam percentagens de recuperação dentro do intervalo geralmente aceite no LCA para idênticas metodologias analíticas (80-120%). No entanto, o método de quantificação de Ca e o método de quantificação de Mg apresentam, na sua maioria, recuperações por defeito, ou seja a maior parte dos valores estão abaixo dos 100%. Uma vez que o histórico desta determinação é reduzido, sugere-se que o LCA obtenha um maior histórico e que posteriormente avalie a correção destes valores.

Em relação às interferências espectrais, o único método para o qual foi necessário o seu estudo foi para a quantificação de Ca, como anteriormente foi explicado. Para o Mg e Sb não foram encontradas na bibliografia interferências significativas considerando as metodologias a adotar e a matriz a analisar. O estudo para averiguar a existência de interferências revelou que o Fe até 400 µg/L não interfere significativamente na determinação de Ca.

O método que revelou uma maior sensibilidade foi a quantificação de Mg, já o método que possui uma menor sensibilidade foi a quantificação de Ca. A determinação de Sb é o método que apresenta uma gama de trabalho mais extensa, e com um limite de quantificação mais baixo.

Os métodos para a quantificação de Ca e Sb apresentam valores para os parâmetros da precisão de aproximadamente 10%, mas o método para a determinação de Mg foi o que demonstrou a melhor precisão com valores próximos de 6 %.

As precisões intermédias obtidas demonstram que os métodos são capazes de reproduzir resultados em dias diferentes. Esta é uma característica importante para os clientes do LCA.

A quantificação de Ca e Mg apresenta erros de justeza semelhantes, mas a determinação de Sb tem um valor de erro de justeza que é sensivelmente o dobro dos restantes. Em parte, esses erros devem-se à pouca experiência do operador na execução dos métodos.

Foi possível estimar a incerteza para os três métodos através de duas abordagens e verificou-se que a incerteza estimada através dos ECI's é maior do que a incerteza estimada através do MRC. Os resultados obtidos através das duas abordagens de cálculo das incertezas são concordantes entre si, porque a ordem de grandeza obtida para as 3 metodologias de análise é idêntica. Os resultados permitem afirmar que o método com maior incerteza é a quantificação de Sb e o método com a incerteza mais reduzida é a quantificação de Mg. Proponho que o cálculo adotado para a determinação da incerteza seja através dos dados dos ECI's, uma vez que existe um histórico maior, tendo em consideração diferentes amostras.

Ficou evidenciado que os três métodos possuem características de desempenho que permitem a quantificação destes três elementos em água de consumo respeitando o Decreto-Lei nº 306/2007.

Tabela 12- Parâmetros de desempenho para a quantificação de Ca em águas de consumo por ICP-OES

		Quantificação de Ca em águas de consumo		Observações
		por ICP-OES		
		Requisito	Valor obtido	
Seletividade	Interferências de matriz (recuperações)	80-120 %	80 – 102 %	Valor mínimo e máximo obtido.
	Interferências espectrais	< LD	< LD	Não se detetou interferências espectrais até 400 µg/L de Fe.
Quantificação	Coeficiente de correlação (r)	> 0,995	0,9987	Valor mínimo obtido.
	Sensibilidade/Declive	n.a.	Mínimo: 1120	n.a.
			Máximo: 1232	
	Gama de trabalho	n.a.	0,40 - 32,0 mg/L	PLQ1 deve ser preparado com concentração entre 90 e 110% do valor nominal do LQ
	Limite de quantificação	0,40 mg/L	0,40 mg/L	Requisito definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 - 10 mg/L
Precisão	Coef. de variação das amostras (desvio padrão)	≤ 5,0 %	≤ 4,7 %	Valor definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 – 10%
	Coef. de variação de repetibilidade	≤ 10 %	≤ 7,5 %	Valor definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 – 10%
	Avaliação de duplicados	≤ 10 %	≤ 6,8 %	n.a.
	Precisão intermédia	≤ 10 %	≤ 7,8 %	Valor máximo obtido
Veracidade	Material de referência certificado	≤ 10 %	≤ 10 %	Valor máximo obtido para o MRC NIST 1643e
Incerteza	ISO 11352	n.a.	18 %	Valor obtido usando o MRC NIST 1643e
			23 %	Valor obtido através dos ECI's

Tabela 13- Parâmetros de desempenho para a quantificação de Mg em águas de consumo por ICP-OES

		Quantificação de Mg em águas de consumo por		Observações
		ICP-OES		
		Requisito	Valor obtido	
Seletividade	Interferências de matriz (recuperações)	80-120 %	81-100 %	Valor mínimo e máximo obtido.
	Interferências espectrais	n.a.	n.a.	n.a.
Quantificação	Coeficiente de correlação (r)	>0,995	0,9993	Valor mínimo obtido
	Sensibilidade/Declive	n.a.	Mínimo: 16863	n.a.
			Máximo: 17976	
	Gama de trabalho	n.a.	0,40 - 32,0 mg/L	PLQ1 deve ser preparado com concentração entre 90 e 110% do valor nominal do LQ
	Limite de quantificação	0,40 mg/L	0,40 mg/L	Requisito definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 5 mg/L (10 % do valor desejável)
Precisão	Coef. de variação das amostras (desvio padrão)	≤ 7%	≤ 6 %	Valor definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 – 10%
	Coef. de variação de repetibilidade	≤ 6%	≤ 2,7 %	Valor definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 – 10%
	Avaliação de duplicados	≤ 6%	≤ 4,8 %	n.a.
	Precisão intermédia	≤ 8%	≤ 2,3 %	Valor máximo obtido
Veracidade	Material de referência certificado	≤ 10%	≤ 9,0 %	Valor máximo obtido para o MRC NIST 1643e
Incerteza	ISO 11352	n.a.	14 %	Valor obtido para o material MRC NIST 1643e
			18 %	Valor obtido através dos ECI's

Tabela 14- Parâmetros de desempenho para a quantificação de Sb em águas de consumo por ICP-MS

		Quantificação de Sb em águas de consumo por ICP-MS		Observações
		Requisito	Valor obtido	
Seletividade	Interferências de matriz (recuperações)	80-120 %	87 – 110 %	Valor mínimo e máximo obtido.
	Interferências espectrais	n.a.	n.a.	n.a.
Quantificação	Coeficiente de correlação (r)	> 0,995	0,9997	Valor mínimo obtido
	Sensibilidade/Declive	n.a.	Mínimo: 218	n.a.
			Máximo: 2810	
	Gama de trabalho	n.a.	0,50 - 100 µg/L	PLQ1 deve ser preparado com concentração entre 90 e 110% do valor nominal do LQ
	Limite de quantificação	0,50 µg/L	0,50 µg/L	Requisito definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 1,25 µg/L
Precisão	Coef. de variação das amostras (desvio padrão)	≤ 10 %	≤ 8,9 %	Valor definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 – 25%
	Coef. de variação de repetibilidade	≤ 9 %	≤ 2,9 %	Valor definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 – 25%
	Avaliação de duplicados	≤ 9 %	≤ 7,0 %	n.a.
	Precisão intermédia	≤ 11 %	≤ 2,6 %	Valor máximo obtido
Veracidade	Material de referência certificado	≤ 25%	≤ 21 %	Valor definido no Diário da República, 1ª série – Nº 164 – 27 de agosto de 2007 – 25% (Valor máximo obtido para o MRC NIST 1643e)
Incerteza	ISO 11352	n.a.	28 %	Valor obtido para o MRC NIST 1643e
			33 %	Valor obtido para o s ECI's

III. Conclusões

A acreditação requer que o laboratório LCA cumpra os requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025, por isso este tem de garantir a existência de um sistema de gestão de qualidade e com competência técnica.

Um sistema de gestão da qualidade implementado de acordo com a norma proporciona aos laboratórios diversas vantagens, uma vez que garante uma maior organização e rapidez no tratamento dos processos, promove a melhoria contínua e a satisfação do cliente, entre outras. O cumprimento da norma NP EN ISO/IEC 17025 garante a competência técnica dos laboratórios, uma vez que a satisfação dos requisitos técnicos obriga a que se tomem medidas em relação a aspetos como a qualificação do pessoal, a manutenção e calibração dos equipamentos ou a validação de métodos.

Com este trabalho compreendi que a atividade de acreditação é benéfica tanto para os laboratórios como para a sociedade em geral. Torna-se evidente depois de participar na melhoria dos requisitos de gestão e técnicos do LCA, que laboratórios com métodos acreditados melhoram a sua competitividade e reputação. Para a sociedade, a atividade de acreditação é uma maior garantia da qualidade dos produtos e serviços e promove o desenvolvimento da economia.

Na análise da conformidade do sistema de gestão do LCA com a norma NP EN ISO/IEC 17025 foi possível identificar 16 constatações. Todas as melhorias propostas foram implementadas no LCA, com o objetivo que estas tornem o sistema de gestão mais eficaz e em conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025. A realização desta atividade foi para mim morosa e de dificuldade elevada devido à inexperiência na implementação de normas. No entanto, após a sua realização foram melhoradas a capacidade de interpretação e de implementação da norma, conseguindo atingir um nível de autonomia elevado.

Os procedimentos de verificação intermédia das micropipetas e das balanças foram revistos, tendo sempre em conta o que é internacionalmente aconselhado. Ao conhecer os procedimentos e a realidade do LCA também tive em consideração o tempo e o trabalho que estas atividades podem consumir aos colaboradores, por isso tentei sempre propor procedimentos que salvaguardem, dentro do possível estes dois recursos. Assim, espera-se que estas melhorias sejam úteis, no futuro do LCA, na atividade de verificação da calibração das balanças e das micropipetas. A realização da análise a estes procedimentos permitiu, adquirir competências na elaboração de procedimentos, no cumprimento de

normas internacionais e elaborar planos de verificação intermédia de balanças e de micropipetas.

A realização de estudos de validação em diferentes métodos permitiu-me compreender o significado de cada parâmetro de desempenho bem como formas de os estimar. Para além disso adquiri experiência em duas técnicas analíticas ICP-OES e ICP-MS, muito utilizadas em laboratórios e com fins diversos.

A validação dos métodos de quantificação de Ca por ICP-OES, quantificação de Mg por ICP-OES e a quantificação de Sb por ICP-MS, todos em águas de consumo mostrou-se adequada ao fim pretendido, permitindo assim ao LCA acrescentar estas metodologias à lista de ensaios sob acreditação flexível global. O LCA passa a disponibilizar aos seus clientes metodologias para a quantificação de Ca, Mg e Sb em águas de consumo, respeitando o enquadramento legal nacional.

O trabalho realizado neste estágio permitiu uma reavaliação profunda ao sistema de gestão do LCA. As oportunidades de melhoria de gestão e técnicas permitiram melhorar o sistema de gestão da qualidade, tornando-o mais eficaz e em conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025. As metodologias validadas irão aumentar os parâmetros acreditadas, podendo assim o LCA dar uma resposta mais completa e com qualidade aos seus clientes.

Nas Universidades as atividades de acreditação permitem a professores e a alunos contactarem e ganharem experiência em sistemas de gestão da qualidade reais, contribuindo para o desenvolvimento da consciência das questões associadas à qualidade.

IV. Referências

Referências bibliográficas

- Almeida, J. A. S. (2006). Acreditação: Vantagens e dificuldades da implementação de um Sistema de Qualidade num laboratório de ensaio e ou calibração. *Química*, 101, 34–39.
- Boss, C. B., e Fredeen, K. J. (2004). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, PerkinElmer, Third edition.
- Brüggemann, L., Quapp, W., e Wennrich, R. (2006). Test for non-linearity concerning linear calibrated chemical measurements. *Accreditation and Quality Assurance*, 11, 625–631.
- Carneiro, M. C., e Vasconcelos, R. R. (2011). Os fatores críticos na implementação da NBR ISO/IEC 17025:2005. *Qualidade Laboratorial*, 62, 62–71.
- Chem. Pure Appl. (2001). Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendations 2001).
- Chung, K. H., Choi, G. S., Lee, W., Cho, Y. H., & Lee, C. W. (2006). Implementation of ISO / IEC 17025 standard in a nuclear analytical laboratory : The KAERI experience. *Accreditation and Quality Assurance*, 10, 603–605.
- Cortez, L. (1999). The implementation of accreditation in a chemical laboratory. *Accreditation and Quality Assurance*, 18, 638–643.
- Currie, L. A. (1995). Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1699–1723.
- De Bièvre, P. (2008). Does accreditation ensure competence in measurement? *Accreditation and Quality Assurance*, 13, 1–2.
- De Vre, R. M. (2000). The scope and limitations of a QA system in research, 16, 3–10.
- Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Pub. L. No. Diário da República: I série, N.º 164 (2007).
- Decreto-Lei n.º 156/98 de 6 de Junho do Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, Pub. L. No. Diário da República: I série A, N.º 131 (1998).
- Decreto-Lei n.º 208/2008 de 28 de Outubro do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Pub. L. No. Diário da República: I série, N.º 209 (2008).
- Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto do Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, Pub. L. No. Diário da República: I série A, N.º 176 (1998).
- Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 de Agosto do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Pub. L. No. Diário da República: I série, N.º 164 (2007).

Decreto-Lei nº 77/2006 de 30 de Março do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Pub. L. No. Diário da República: I série A, N° 64 (2006).

Despacho nº 14 REIT/2012 da Universidade de Aveiro (2012).

Despacho Normativo nº 18 A/2009 de 14 de Maio do Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, Pub. L. No. Diário da República: II série, N° 93 (2009).

Despacho Normativo nº 51/97, de 28 de Julho do Ministério da Educação, Pub. L. No. Diário da República: I série B, N° 192 (1997).

Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000, Pub. L. No. Jornal Oficial das Comunidades Europeias L 327.

EA-2/15. (2008). Requirements for the Accreditation of Flexible Scopes.

EA-4/02. (1999). European cooperation for Accreditation: Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration.

EA-4/16. (2003). European cooperation for Accreditation: EA guidelines of the expression of uncertainty in quantitative testing.

EA-4/18. (2010). Guidance on the level and frequency of proficiency testing participation.

Eurachem. (2014). The Fitness for Purpose of Analytical Methods.

EURACHEM/CITAC. (2012). Guide CG 4 – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.

EURACHEM/WELAC. (1993). Guidance Document No.1/Welac Guidance Document No. WGD 2, Accreditation for chemical laboratories: Guidance on the interpretation of the EN 45000 series of Standards and ISO/IEC Guide 25.

Fisicaro, P., Durbiano, F., e Giuffredi, F. (2006). Laboratory accreditation in Italy for reference solution production of sucrose in water. *Accreditation and Quality Assurance*, 11, 336–342.

Gilson (a). (2007). Procedure LT802292/F.

Gilson (b). (2007). The maximum errors tolerated by ISO 8655 and Gilson specifications.

Grochau, I. H., Ferreira, C. A., Ferreira, J. Z., e ten Caten, C. S. (2010). Implementation of a quality management system in university test laboratories: a brief review and new proposals. *Accreditation and Quality Assurance*, 15, 681–689.

Grochau, I. H., e ten Caten, C. S. (2012). A process approach to ISO/IEC 17025 in the implementation of a quality management system in testing laboratories. *Accreditation and Quality Assurance*, 17(5), 519–527.

Guia Eurachem/Relacre 1. (2002). Exemplos de cálculos de incertezas.

- Guia RELACRE 11. (2006). Elaboração do Manual da Qualidade de Laboratórios.
- Guia RELACRE 13. (2000). Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química.
- Guia RELACRE 3. (1996). Validação de resultados em Laboratórios Químicos.
- Guia RELACRE 7. (1996). Ensaios interlaboratoriais em Química.
- GUM-JCGM. (2008). Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- Halevy, A. (2003). The benefits calibration and testing laboratories may gain from ISO / IEC 17025 accreditation. *Accreditation and Quality Assurance*, 8, 286–290.
- Huntington, T. G. (2006). Evidence for intensification of the global water cycle: Review and synthesis. *Journal of Hydrology*, 319, 83–95.
- ICH. (2005). Validation of analytical procedures: Text and methodology Q2(R1), ICH harmonised tripartite guideline.
- ILAC. (2010). The advantages of being an Accredited Laboratory.
- IPAC DRC001. (2012). Regulamento geral de acreditação.
- IPAC DRC002. (2013). Regulamento dos símbolos de Acreditação.
- IPAC DRC005. (2012). Procedimento para acreditação de laboratório.
- IPAC OGC001. (2010). Guia para aplicação da NP EN ISO/IEC 17025.
- IPAC OGC002. (2011). Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos.
- IPAC OGC003. (2010). Guia para a acreditação de metrologia de massa.
- IPAC OGC007. (2007). Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos.
- IPQ. VIM. (2012). Vocabulário Internacional de Metrologia. Guia ISO/IEC 99.
- ISO 11352. (2012). Water quality -- Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data.
- ISO 11885. (2007). Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
- ISO 17294-1. (2004). Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 1: General guidelines.
- ISO 8655-6. (2002). Piston-operated volumetric apparatus -- Part 6: Gravimetric methods for the determination of measurement error.

ISO/IEC. (1996). Guide 2: Standardisation and Related Activities – General Vocabulary.

JCGM. (2008a). Guide to the expression of uncertainty in measurement – propagation of distributions using a monte carlo method.

JCGM. (2008b). Guide to the expression of uncertainty in measurement and related documents.

Khodabocus, F. (2011). Implementation and Practical Benefits of ISO / IEC 17025 : 2005 in a Testing Laboratory. *University of Mauritius Reserch Journal*, 17, 27–60.

Konieczka, P., e Namiesnik, J. (2009). *Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory: a practical approach*. CRC Press.

Lei nº 58/2005 de 29 de Dezembro da Assembleia da República, Pub. L. No. Diário da República: I série A, N° 249 (2005).

Lenhardt, B. A. (2011). Metrology 101: How to Calibrate a Single Channel Adjustable Volume Pipette. *Cal Lab-International Journal of Metrology*, 18, 20–22.

Lopes, I., Santos, L., Pereira, M. F., Vaz, P., e Alves, J. G. (2014). Implementation of the quality management system at the Laboratory of Radiological Protection and Safety (LPSR) in Portugal. *Accreditation and Quality Assurance*, 10, 355–360.

Miller, J. N., e Miller, J. C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson, Sixth edition.

NP EN ISO 9000. (2005). Sistema de Gestão da Qualidade. Fundamentos e Vocabulário.

NP EN ISO 9001. (2008). Sistemas de gestão da qualidade: Requisitos.

NP EN ISO/IEC 17000. (2004). Avaliação da conformidade. Vocabulário e princípios gerais.

NP EN ISO/IEC 17025. (2005). Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração.

OMCL Network. (2013). Qualification of Equipment, Annex 8: Qualification of balances.

Organ, U. N. E. S. C. (2009). The united nations world water development report 3: Water in a changing world. UNESCO/Berghahn Books Paris/New York.

Rodima, A., Vilbaste, M., Saks, O., Jakobson, E., Koort, E., Pihl, V., e Leito, I. (2005). ISO 17025 quality system in a university environment. *Accreditation and Quality Assurance*, 10(7), 369–372.

Shrivastava, A., & Gupta, V. B. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2, 21.

Tawfik, H., e Abdel-Fatah, M. (2011). ISO / IEC 17025 Accreditation : Between the Desired Gains and the Reality. *Accreditation and Quality Assurance*, 13, 21–27.

Thomas, R. (2008). *Practical Guide to ICP-MS, A Tutorial for Beginners*, CRC Press, Second edition.

Valle, B. (2001). ISO/IEC 17025: A Nova Norma para Laboratórios de Ensaio e Calibração. *Revista Metrologia Instrumentação - Laboratórios & Controle de Processos*, 5.

Winge, R. k. (1985). *Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: an atlas of spectral information*, Elsevier, First edition.

World Health Organization. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*, World Health Organization, Fourth edition.

Zapata-García, D., Llauradó, M., e Rauret, G. (2007). Experience of implementing ISO 17025 for the accreditation of a university testing laboratory. *Accreditation and Quality Assurance*, 12, 317–322.

Sites da Internet

[1] <http://www.iso.org/iso/home.html> (Acedido em 6/10/2014)

[2] <http://www.iec.ch/> (Acedido em 15/12/2014)

[3] <http://www1.ipq.pt/PT/Pages/Homepage.aspx> (Acedido em 16/10/2014)

[4] <http://www.ipac.pt/> (Acedido a 17/10/2014)

ANEXOS

Anexo I

Tabela 1 - Fator de conversão Z ($\mu\text{L}/\text{mg}$) de massas em volumes em função da temperatura e da pressão barométrica (ISO 8655-6:2002)

Pressão (kPa)	80	85	90	95	100	101,3	105
Temperatura (°C)	Z($\mu\text{L}/\text{mg}$)						
15,0	1,0017	1,0018	1,0019	1,0019	1,0020	1,0020	1,0020
15,5	1,0018	1,0019	1,0019	1,0020	1,0020	1,0021	1,0021
16,0	1,0019	1,0020	1,0020	1,0021	1,0021	1,0021	1,0022
16,5	1,0020	1,0020	1,0021	1,0021	1,0022	1,0022	1,0022
17,0	1,0021	1,0021	1,0022	1,0022	1,0023	1,0023	1,0023
17,5	1,0022	1,0022	1,0023	1,0023	1,0024	1,0024	1,0024
18,0	1,0022	1,0023	1,0023	1,0024	1,0025	1,0025	1,0025
18,5	1,0023	1,0024	1,0024	1,0025	1,0025	1,0026	1,0026
19,0	1,0024	1,0025	1,0025	1,0026	1,0026	1,0027	1,0027
19,5	1,0025	1,0026	1,0026	1,0027	1,0027	1,0028	1,0028
20,0	1,0026	1,0027	1,0027	1,0028	1,0028	1,0029	1,0029
20,5	1,0027	1,0028	1,0028	1,0029	1,0029	1,0030	1,0030
21,0	1,0028	1,0029	1,0029	1,0030	1,0031	1,0031	1,0031
21,5	1,0030	1,0030	1,0031	1,0031	1,0032	1,0032	1,0032
22,0	1,0031	1,0031	1,0032	1,0032	1,0033	1,0033	1,0033
22,5	1,0032	1,0032	1,0033	1,0033	1,0034	1,0034	1,0034
23,0	1,0033	1,0033	1,0034	1,0034	1,0035	1,0035	1,0036
23,5	1,0034	1,0035	1,0035	1,0036	1,0036	1,0036	1,0037
24,0	1,0035	1,0036	1,0036	1,0037	1,0037	1,0038	1,0038
24,5	1,0037	1,0037	1,0038	1,0038	1,0039	1,0039	1,0039
25,0	1,0038	1,0038	1,0039	1,0039	1,0040	1,0040	1,0040
25,5	1,0039	1,0040	1,0040	1,0041	1,0041	1,0041	1,0042
26,0	1,0040	1,0041	1,0041	1,0042	1,0042	1,0043	1,0043
26,5	1,0042	1,0042	1,0043	1,0043	1,0044	1,0044	1,0044
27,0	1,0043	1,0044	1,0044	1,0045	1,0045	1,0045	1,0046
27,5	1,0045	1,0045	1,0046	1,0046	1,0047	1,0047	1,0047
28,0	1,0046	1,0046	1,0047	1,0047	1,0048	1,0048	1,0048
28,5	1,0047	1,0048	1,0048	1,0049	1,0049	1,0050	1,0050
29,0	1,0049	1,0049	1,0050	1,0050	1,0051	1,0051	1,0051
29,5	1,0050	1,0051	1,0051	1,0052	1,0052	1,0052	1,0053
30,0	1,0052	1,0052	1,0053	1,0053	1,0054	1,0054	1,0054

Anexo II

Resultados da validação do método de quantificação de cálcio (Ca) por ICP-OES em águas de consumo.

Tabela 1 – Dados da curva de calibração do Ca do dia 8/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	1,88E+01	6,40E-01	4,10E-01	1,59E+00	2,44E+00
P1	0,40	4,93E+02	4,40E+00	1,93E+01	1,09E+01	5,17E-02
P2	0,80	9,68E+02	8,79E+00	7,73E+01	2,18E+01	1,29E-02
P3	2,00	2,67E+03	1,26E+01	1,58E+02	3,12E+01	6,34E-03
P4	4,00	4,74E+03	2,48E+01	6,14E+02	6,16E+01	1,63E-03
P5	8,00	9,54E+03	4,97E+01	2,47E+03	1,23E+02	4,06E-04
P6	16,00	1,86E+04	2,20E+02	4,85E+04	5,47E+02	2,06E-05
P7	32,00	3,74E+04	2,25E+02	5,08E+04	5,60E+02	1,97E-05
Soma	63,2	7,45E+04	5,46E+02	1,03E+05	1,36E+03	2,51E+00
Média	7,9	9,31E+03	6,83E+01	1,28E+04	1,70E+02	3,14E-01

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	7,57E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,47E+01	4,18E+03
P1	0,40	1,30E-01	5,22E-02	2,72E-03	6,48E+01	4,20E+03
P2	0,80	2,70E-01	2,16E-01	4,68E-02	2,60E+02	6,75E+04
P3	2,00	2,07E-02	4,13E-02	1,71E-03	5,54E+01	3,07E+03
P4	4,00	1,02E-02	4,08E-02	1,66E-03	4,85E+01	2,35E+03
P5	8,00	2,41E-03	1,93E-02	3,73E-04	2,33E+01	5,44E+02
P6	16,00	9,91E-05	1,59E-03	2,51E-06	1,86E+00	3,44E+00
P7	32,00	5,50E-06	1,76E-04	3,09E-08	2,06E-01	4,24E-02
Soma	63,2	8	3,72E-01	5,33E-02	5,19E+02	8,19E+04
Média	7,9	1	4,65E-02	6,66E-03	6,48E+01	1,02E+04

Padrão	Conc. (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Ca] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	2,73E+03	1,89E+01	-1,48E-01	-0,79	0,000	-
P1	0,40	3,25E+01	2,63E-02	4,01E+04	5,04E+02	-1,02E+01	-2,07	0,392	2,11
P2	0,80	3,19E+01	2,63E-02	3,86E+04	9,88E+02	-2,02E+01	-2,08	0,783	2,08
P3	2,00	1,08E+02	8,07E-02	1,44E+05	2,44E+03	2,32E+02	8,68	2,192	9,58
P4	4,00	9,82E+01	8,29E-02	1,16E+05	4,87E+03	-1,28E+02	-2,70	3,895	2,64
P5	8,00	9,85E+01	8,26E-02	1,18E+05	9,71E+03	-1,70E+02	-1,78	7,859	1,76
P6	16,00	1,96E+01	1,68E-02	2,28E+04	1,94E+04	-7,75E+02	-4,16	15,360	4,00
P7	32,00	7,49E+01	6,41E-02	8,75E+04	3,88E+04	-1,40E+03	-3,74	30,845	3,61
Soma	63,2	4,63E+02	3,80E-01	5,70E+05					
Média	7,9	5,79E+01	4,75E-02	7,12E+04					

Tabela 2 - Dados da curva de calibração do Ca do dia 10/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si^2	t*si/M^0,5	1/si^2
P0	0,00	8,55E+00	6,46E-01	4,17E-01	1,60E+00	2,40E+00
P1	0,40	4,97E+02	4,92E+00	2,42E+01	1,22E+01	4,13E-02
P2	0,80	9,61E+02	3,42E+00	1,17E+01	8,49E+00	8,56E-02
P3	2,00	2,68E+03	1,24E+01	1,53E+02	3,07E+01	6,54E-03
P4	4,00	4,76E+03	1,76E+01	3,10E+02	4,37E+01	3,23E-03
P5	8,00	9,67E+03	3,62E+01	1,31E+03	8,99E+01	7,64E-04
P6	16,00	1,87E+04	1,78E+02	3,19E+04	4,43E+02	3,14E-05
P7	32,00	3,75E+04	7,58E+02	5,75E+05	1,88E+03	1,74E-06
Soma	63,2	7,48E+04	1,01E+03	6,08E+05	2,51E+03	2,53E+00
Média	7,9	9,34E+03	1,26E+02	7,60E+04	3,14E+02	3,17E-01

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi)^2	wi*yi	(wi*yi)^2
P0	0,00	7,57E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,47E+01	4,18E+03
P1	0,40	1,30E-01	5,22E-02	2,72E-03	6,48E+01	4,20E+03
P2	0,80	2,70E-01	2,16E-01	4,68E-02	2,60E+02	6,75E+04
P3	2,00	2,07E-02	4,13E-02	1,71E-03	5,54E+01	3,07E+03
P4	4,00	1,02E-02	4,08E-02	1,66E-03	4,85E+01	2,35E+03
P5	8,00	2,41E-03	1,93E-02	3,73E-04	2,33E+01	5,44E+02
P6	16,00	9,91E-05	1,59E-03	2,51E-06	1,86E+00	3,44E+00
P7	32,00	5,50E-06	1,76E-04	3,09E-08	2,06E-01	4,24E-02
Soma	63,2	8	3,72E-01	5,33E-02	5,19E+02	8,19E+04
Média	7,9	1	4,65E-02	6,66E-03	6,48E+01	1,02E+04

Padrão	Conc. (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi^2	wi*yi^2	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Ca] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	5,53E+02	8,46E+00	8,66E-02	1,01	0,000	-
P1	0,40	2,59E+01	2,09E-02	3,22E+04	4,94E+02	3,11E+00	0,63	0,403	0,64
P2	0,80	2,08E+02	1,73E-01	2,50E+05	9,79E+02	-1,82E+01	-1,89	0,785	1,87
P3	2,00	1,11E+02	8,26E-02	1,48E+05	2,43E+03	2,46E+02	9,17	2,203	10,13
P4	4,00	1,94E+02	1,63E-01	2,31E+05	4,86E+03	-1,01E+02	-2,12	3,917	2,08
P5	8,00	1,87E+02	1,54E-01	2,26E+05	9,71E+03	-4,75E+01	-0,49	7,961	0,49
P6	16,00	2,97E+01	2,54E-02	3,47E+04	1,94E+04	-6,97E+02	-3,72	15,426	3,59
P7	32,00	6,59E+00	5,63E-03	7,71E+03	3,88E+04	-1,38E+03	-3,68	30,865	3,55
Soma	63,2	7,61E+02	6,25E-01	9,30E+05					
Média	7,9	9,52E+01	7,81E-02	1,16E+05					

Tabela 3 - Dados da curva de calibração do Ca do dia 15/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	6,20E+00	1,82E+00	3,32E+00	4,52E+00	3,02E-01
P1	0,40	4,74E+02	1,05E+01	1,11E+02	2,61E+01	9,03E-03
P2	0,80	9,60E+02	1,11E+01	1,24E+02	2,76E+01	8,08E-03
P3	2,00	2,27E+03	1,91E+01	3,66E+02	4,75E+01	2,74E-03
P4	4,00	4,47E+03	2,91E+01	8,47E+02	7,23E+01	1,18E-03
P5	8,00	9,09E+03	1,02E+02	1,05E+04	2,54E+02	9,56E-05
P6	16,00	1,81E+04	1,67E+02	2,80E+04	4,16E+02	3,57E-05
P7	32,00	3,60E+04	5,51E+02	3,04E+05	1,37E+03	3,29E-06
Soma	63,20	7,14E+04	8,93E+02	3,44E+05	2,22E+03	3,23E-01
Média	7,90	8,92E+03	1,12E+02	4,30E+04	2,77E+02	4,03E-02

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	7,48E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,63E+01	2,15E+03
P1	0,40	2,24E-01	8,95E-02	8,01E-03	1,06E+02	1,12E+04
P2	0,80	2,00E-01	1,60E-01	2,57E-02	1,92E+02	3,70E+04
P3	2,00	6,78E-02	1,36E-01	1,84E-02	1,54E+02	2,37E+04
P4	4,00	2,93E-02	1,17E-01	1,37E-02	1,31E+02	1,71E+04
P5	8,00	2,37E-03	1,90E-02	3,59E-04	2,15E+01	4,64E+02
P6	16,00	8,84E-04	1,41E-02	2,00E-04	1,60E+01	2,57E+02
P7	32,00	8,16E-05	2,61E-03	6,81E-06	2,93E+00	8,60E+00
Soma	63,20	8	5,38E-01	6,63E-02	6,70E+02	9,18E+04
Média	7,90	1	6,73E-02	8,29E-03	8,37E+01	1,15E+04

Padrão	Conc. (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Ca] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	2,87E+02	7,54E+00	-1,34E+00	-21,68	-1,19E-03	-
P1	0,40	4,24E+01	3,58E-02	5,02E+04	4,61E+02	1,30E+01	2,74	4,11E-01	2,86
P2	0,80	1,54E+02	1,28E-01	1,84E+05	9,14E+02	4,62E+01	4,81	8,41E-01	5,09
P3	2,00	3,08E+02	2,71E-01	3,50E+05	2,27E+03	-1,47E+00	-0,06	2,00E+00	0,07
P4	4,00	5,23E+02	4,68E-01	5,84E+05	4,54E+03	-6,98E+01	-1,56	3,94E+00	1,54
P5	8,00	1,72E+02	1,52E-01	1,96E+05	9,07E+03	2,33E+01	0,26	8,02E+00	0,26
P6	16,00	2,57E+02	2,26E-01	2,91E+05	1,81E+04	1,03E+01	0,06	1,60E+01	0,06
P7	32,00	9,38E+01	8,35E-02	1,05E+05	3,62E+04	-2,95E+02	-0,82	3,17E+01	0,81
Soma	63,20	1,55E+03	1,36E+00	1,76E+06					
Média	7,90	1,94E+02	1,71E-01	2,20E+05					

Tabela 4 - Dados da curva de calibração do Ca do dia 21/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	1,99E+00	4,43E-01	1,96E-01	1,10E+00	5,10E+00
P1	0,40	4,57E+02	4,61E+00	2,12E+01	1,14E+01	4,71E-02
P2	0,80	8,99E+02	3,79E+00	1,44E+01	9,42E+00	6,96E-02
P3	2,00	2,34E+03	1,18E+01	1,39E+02	2,93E+01	7,19E-03
P4	4,00	4,57E+03	2,24E+01	5,01E+02	5,56E+01	1,99E-03
P5	8,00	8,77E+03	5,94E+01	3,52E+03	1,47E+02	2,84E-04
P6	16,00	1,77E+04	7,60E+01	5,78E+03	1,89E+02	1,73E-04
P7	32,00	3,53E+04	1,17E+02	1,38E+04	2,91E+02	7,26E-05
Soma	63,20	7,01E+04	2,96E+02	2,37E+04	7,35E+02	5,22E+00
Média	7,90	8,76E+03	3,70E+01	2,97E+03	9,18E+01	6,53E-01

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	7,81E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,55E+01	2,41E+02
P1	0,40	7,21E-02	2,89E-02	8,33E-04	3,29E+01	1,09E+03
P2	0,80	1,07E-01	8,53E-02	7,28E-03	9,59E+01	9,19E+03
P3	2,00	1,10E-02	2,20E-02	4,85E-04	2,58E+01	6,64E+02
P4	4,00	3,06E-03	1,22E-02	1,49E-04	1,40E+01	1,95E+02
P5	8,00	4,35E-04	3,48E-03	1,21E-05	3,81E+00	1,45E+01
P6	16,00	2,65E-04	4,24E-03	1,80E-05	4,70E+00	2,21E+01
P7	32,00	1,11E-04	3,56E-03	1,27E-05	3,93E+00	1,54E+01
Soma	63,20	8	1,60E-01	8,79E-03	1,97E+02	1,14E+04
Média	7,90	1	2,00E-02	1,10E-03	2,46E+01	1,43E+03

Padrão	Conc. (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Ca] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	3,09E+01	2,21E+00	-2,17E-01	-10,91	-1,94E-04	#DIV/0!
P1	0,40	1,32E+01	1,15E-02	1,50E+04	4,50E+02	6,27E+00	1,37	4,06E-01	1,40
P2	0,80	7,67E+01	6,82E-02	8,62E+04	8,98E+02	7,15E-01	0,08	8,01E-01	0,08
P3	2,00	5,15E+01	4,40E-02	6,03E+04	2,24E+03	9,88E+01	4,22	2,09E+00	4,41
P4	4,00	5,59E+01	4,89E-02	6,39E+04	4,48E+03	9,17E+01	2,00	4,08E+00	2,05
P5	8,00	3,05E+01	2,78E-02	3,34E+04	8,96E+03	-1,99E+02	-2,27	7,82E+00	2,22
P6	16,00	7,52E+01	6,78E-02	8,33E+04	1,79E+04	-2,00E+02	-1,13	1,58E+01	1,12
P7	32,00	1,26E+02	1,14E-01	1,39E+05	3,58E+04	-5,61E+02	-1,59	3,15E+01	1,57
Soma	63,20	4,29E+02	3,82E-01	4,81E+05					
Média	7,90	5,36E+01	4,78E-02	6,01E+04					

Tabela 5 - Declive, ordenada na origem e coeficiente de correlação das retas de calibração utilizadas para o estudo de validação do Ca.

Data	Declive	Ordenada na origem	Coeficiente de correlação
01/04/2015	1231,90	10,43	0,9989
08/04/2015	1211,87	18,91	0,9987
10/04/2015	1213,25	8,46	0,9992
15/04/2015	1232,48	7,54	0,9998
21/04/2015	1120,24	2,21	0,9998

Tabela 6 – Valores do branco de leitura (mg/L) para o método de quantificação de Ca em águas de consumo humano por ICP-OES.

Análise de brancos		
Número	Data	Conc. (mg/L)
1	01/04/2015	0,021
2	01/04/2015	0,010
3	01/04/2015	0,009
4	01/04/2015	0,010
5	01/04/2015	0,013
6	01/04/2015	0,019
7	01/04/2015	0,013
8	01/04/2015	0,008
9	01/04/2015	0,009
10	01/04/2015	0,008
11	01/04/2015	0,008
12	01/04/2015	0,008
13	01/04/2015	0,007
14	01/04/2015	0,009
15	01/04/2015	-0,005
16	01/04/2015	-0,005
17	01/04/2015	-0,005
18	01/04/2015	-0,007
19	01/04/2015	-0,007
20	01/04/2015	-0,002
21	01/04/2015	0,000
22	08/04/2015	0,007
23	08/04/2015	0,003
24	08/04/2015	0,004
25	08/04/2015	-0,005
26	08/04/2015	-0,004
27	08/04/2015	-0,004
28	08/04/2015	-0,005
29	08/04/2015	-0,006
30	08/04/2015	-0,006
31	08/04/2015	-0,006
32	08/04/2015	-0,007
33	08/04/2015	-0,007
34	08/04/2015	-0,007
35	08/04/2015	-0,006

Análise de brancos		
Número	Data	Conc. (mg/L)
36	08/04/2015	-0,006
37	08/04/2015	-0,005
38	08/04/2015	-0,005
39	08/04/2015	-0,006
40	08/04/2015	-0,002
41	08/04/2015	-0,004
42	08/04/2015	-0,006
43	08/04/2015	-0,006
44	10/04/2015	0,006
45	10/04/2015	0,007
46	10/04/2015	0,006
47	10/04/2015	0,007
48	10/04/2015	0,008
49	10/04/2015	0,011
50	10/04/2015	0,010
51	10/04/2015	0,009
52	10/04/2015	0,008
53	10/04/2015	0,008
54	10/04/2015	0,007
55	10/04/2015	0,008
56	10/04/2015	0,009
57	15/04/2015	0,006
58	15/04/2015	0,006
59	15/04/2015	0,005
60	15/04/2015	0,008
61	15/04/2015	0,008
62	15/04/2015	0,009
63	15/04/2015	0,008
64	15/04/2015	0,007
65	15/04/2015	0,007
66	15/04/2015	0,007
67	15/04/2015	0,007
68	15/04/2015	0,007
69	15/04/2015	0,007
70	21/04/2015	0,011

Análise de brancos		
Número	Data	Conc. (mg/L)
71	21/04/2015	0,007
72	21/04/2015	0,007
73	21/04/2015	0,008
74	21/04/2015	0,010
75	21/04/2015	0,011
76	21/04/2015	0,009
77	21/04/2015	0,009
78	21/04/2015	0,008
79	21/04/2015	0,009
80	21/04/2015	0,009
81	21/04/2015	0,008
82	21/04/2015	0,009

Tabela 7 – Valores das leituras do padrão de verificação do limite de quantificação (PVLQ em mg/L) e respetivo erro de justeza (%).

Leitura	Data	Conc. esperada (mg/L)	Conc. lida (mg/L)	Erro de justeza (%)
1	01/04/2015	0,400	0,384	-3,9
2	01/04/2015	0,400	0,376	-6,0
3	01/04/2015	0,400	0,372	-7,0
4	01/04/2015	0,400	0,370	-7,4
5	01/04/2015	0,400	0,374	-6,5
6	01/04/2015	0,400	0,372	-7,0
7	01/04/2015	0,400	0,369	-7,7
8	01/04/2015	0,400	0,369	-7,6
9	01/04/2015	0,400	0,368	-8,0
10	01/04/2015	0,400	0,371	-7,1
11	08/04/2015	0,400	0,379	-5,3
12	08/04/2015	0,400	0,365	-8,8
13	08/04/2015	0,400	0,367	-8,4
14	08/04/2015	0,400	0,367	-8,2
15	08/04/2015	0,400	0,367	-8,2
16	08/04/2015	0,400	0,364	-8,9
17	08/04/2015	0,400	0,366	-8,6
18	08/04/2015	0,400	0,361	-9,8
19	08/04/2015	0,400	0,364	-8,9
20	10/04/2015	0,400	0,404	1,1
21	10/04/2015	0,400	0,405	1,2
22	10/04/2015	0,400	0,405	1,3
23	10/04/2015	0,400	0,405	1,2
24	10/04/2015	0,400	0,403	0,9
25	10/04/2015	0,400	0,405	1,1
26	10/04/2015	0,400	0,401	0,4
27	10/04/2015	0,400	0,402	0,6
28	10/04/2015	0,400	0,400	0,0
29	10/04/2015	0,400	0,402	0,4
30	10/04/2015	0,400	0,407	1,8
31	15/04/2015	0,400	0,418	4,5
32	15/04/2015	0,400	0,418	4,4
33	15/04/2015	0,400	0,423	5,7
34	15/04/2015	0,400	0,427	6,7
35	15/04/2015	0,400	0,424	6,1

Tabela 8 – Valores das leituras do padrão de verificação do limite de quantificação (PVLQ em mg/L) e respetivo erro de justeza (%) (continuação).

Leitura	Data	Conc. esperada (mg/L)	Conc. lida (mg/L)	Erro de justeza (%)
36	15/04/2015	0,400	0,418	4,5
37	15/04/2015	0,400	0,421	5,2
38	15/04/2015	0,400	0,424	5,9
39	15/04/2015	0,400	0,426	6,5
40	15/04/2015	0,400	0,424	5,9
41	21/04/2015	0,400	0,417	4,3
42	21/04/2015	0,400	0,410	2,6
43	21/04/2015	0,400	0,408	2,1
44	21/04/2015	0,400	0,413	3,3
45	21/04/2015	0,400	0,413	3,3
46	21/04/2015	0,400	0,413	3,2
47	21/04/2015	0,400	0,412	2,9
48	21/04/2015	0,400	0,417	4,3
49	21/04/2015	0,400	0,409	2,3
50	21/04/2015	0,400	0,408	1,9
51	21/04/2015	0,400	0,408	1,9

Tabela 9 – Valores das leituras efetuadas para três padrões de Fe (mg/L) para o estudo de interferências espectrais no Ca em águas de consumo humano por ICP-OES.

Padrão Fe 100 µg/L			Padrão Fe 200 µg/L			Padrão Fe 400 µg/L		
Leitura	Data	Conc. (mg/L)	Leitura	Data	Conc. (mg/L)	Leitura	Data	Conc. (mg/L)
1	10/04/2015	0,003	1	10/04/2015	0,001	1	10/04/2015	0,000
2	10/04/2015	0,004	2	10/04/2015	0,001	2	10/04/2015	0,001
3	10/04/2015	0,005	3	10/04/2015	0,001	3	10/04/2015	0,001
4	10/04/2015	0,006	4	10/04/2015	0,001	4	10/04/2015	0,000
5	10/04/2015	0,004	5	10/04/2015	0,002	5	10/04/2015	0,001
6	10/04/2015	0,005	6	10/04/2015	0,003	6	10/04/2015	-0,001
7	10/04/2015	0,005	7	10/04/2015	0,001	7	10/04/2015	-0,001
8	10/04/2015	0,003	8	10/04/2015	0,001	8	10/04/2015	0,000
9	10/04/2015	0,004	9	10/04/2015	0,002	9	10/04/2015	0,000
10	10/04/2015	0,003	10	10/04/2015	0,002	10	10/04/2015	0,000
11	15/04/2015	0,005	11	15/04/2015	0,012	11	15/04/2015	0,009
12	15/04/2015	0,006	12	15/04/2015	0,012	12	15/04/2015	0,009
13	15/04/2015	0,009	13	15/04/2015	0,013	13	15/04/2015	0,011
14	15/04/2015	0,008	14	15/04/2015	0,013	14	15/04/2015	0,010
15	15/04/2015	0,008	15	15/04/2015	0,013	15	15/04/2015	0,011
16	15/04/2015	0,007	16	15/04/2015	0,013	16	15/04/2015	0,010
17	15/04/2015	0,006	17	15/04/2015	0,012	17	15/04/2015	0,010
18	15/04/2015	0,005	18	15/04/2015	0,012	18	15/04/2015	0,010
19	15/04/2015	0,006	19	15/04/2015	0,012	19	15/04/2015	0,009
20	15/04/2015	0,006	20	15/04/2015	0,012	20	15/04/2015	0,009
21	21/04/2015	0,007	21	21/04/2015	0,003	21	21/04/2015	0,005
22	21/04/2015	0,008	22	21/04/2015	0,004	22	21/04/2015	0,005
23	21/04/2015	0,008	23	21/04/2015	0,003	23	21/04/2015	0,005
24	21/04/2015	0,007	24	21/04/2015	0,004	24	21/04/2015	0,005
25	21/04/2015	0,008	25	21/04/2015	0,004	25	21/04/2015	0,006
26	21/04/2015	0,007	26	21/04/2015	0,004	26	21/04/2015	0,005
27	21/04/2015	0,007	27	21/04/2015	0,004	27	21/04/2015	0,006
28	21/04/2015	0,007	28	21/04/2015	0,004	28	21/04/2015	0,006
29	21/04/2015	0,007	29	21/04/2015	0,003	29	21/04/2015	0,005
30	21/04/2015	0,007	30	21/04/2015	0,004	30	21/04/2015	0,005

Tabela 10 – Valores das recuperações (%) para o estudo dos efeitos de matriz para o Ca em águas de consumo humano por ICP-OES.

Data	Amostra	Leituras (mg/L)		Vol. adic. amostra (mL)	Vol. adic. padrão (mL)	Conc. padrão (mg/L)	Recuperação (%)
		Direta	Reforçada				
01/04/2015	PD	0,705	19,10	4,50	0,500	200	92,3
01/04/2015	CONT	5,10	14,02	4,75	0,250	200	91,8
01/04/2015	CC1	13,83	28,37	4,50	0,500	200	79,6
01/04/2015	CC2	18,15	25,48	4,75	0,250	200	82,0
01/04/2015	C2	3,09	19,58	4,50	0,500	200	84,0
01/04/2015	C1	11,12	19,40	4,75	0,250	200	88,3
01/04/2015	R1	0,748	10,02	4,75	0,250	200	93,1
01/04/2015	2	5,31	14,23	4,75	0,250	200	91,8
01/04/2015	3	12,87	27,80	4,50	0,500	200	81,1
01/04/2015	E1	3,62	12,30	4,75	0,250	200	88,6
01/04/2015	E1	3,62	19,73	4,50	0,500	200	82,4
08/04/2015	PD	0,81	19,73	4,50	0,500	200	95,0
08/04/2015	CONT	5,75	15,36	4,75	0,250	200	99,0
08/04/2015	CC1	14,91	31,50	4,50	0,500	200	90,4
08/04/2015	CC2	19,83	26,89	4,75	0,250	200	80,6
08/04/2015	C1	12,01	20,07	4,75	0,250	200	86,6
08/04/2015	C2	3,42	21,59	4,50	0,500	200	92,5
08/04/2015	R1	0,789	10,75	4,75	0,250	200	100
08/04/2015	2	5,64	15,32	4,75	0,250	200	99,7
08/04/2015	3	13,67	29,67	4,50	0,500	200	86,9
08/04/2015	E1	3,59	13,62	4,75	0,250	200	102
08/04/2015	E1	3,59	20,93	4,50	0,500	200	88,5
10/04/2015	R1	0,760	10,56	4,75	0,250	200	98,3
10/04/2015	R1	0,760	19,38	4,50	0,500	200	93,5
10/04/2015	CONT	5,15	14,84	4,75	0,250	200	99,5
10/04/2015	CONT	5,15	22,27	4,50	0,500	200	88,2
10/04/2015	CC1	14,39	29,84	4,50	0,500	200	84,4
15/04/2015	R1	0,844	10,76	4,75	0,250	200	99,6
15/04/2015	R1	0,844	19,87	4,50	0,500	200	95,5
15/04/2015	CONT	5,16	14,81	4,75	0,250	200	99,1
15/04/2015	CONT	5,16	22,27	4,50	0,500	200	88,1
15/04/2015	CC1	14,80	30,11	4,50	0,500	200	84,0
21/04/2015	R1	1,00	10,57	4,75	0,250	200	96,2
21/04/2015	R1	1,00	20,58	4,50	0,500	200	98,4
21/04/2015	CONT	5,46	15,05	4,75	0,250	200	98,7
21/04/2015	CONT	5,46	22,61	4,50	0,500	200	88,5
21/04/2015	CC1	14,69	30,18	4,50	0,500	200	84,8

Tabela 11 – Valores das leituras (mg/L) das amostras e padrões e coeficiente de variação de repetibilidade (CVR em %)

DATA	01/04/2015	01/04/2015	01/04/2015	07/04/2015	07/04/2015	07/04/2015
Amostra	PVRC	cont	CC1	PVRC	CC1	PVLQ
Concentração (mg/L)	3,69	5,10	13,83	3,84	14,91	0,40
	3,69	4,67	13,77	3,80	14,88	0,40
	3,66	4,99	13,64	3,83	13,72	0,41
	3,63	4,94	13,56	3,80	13,62	0,40
	3,66	4,75	13,58	3,80	13,60	0,40
	3,66	4,67	13,62	3,80	13,72	0,40
	3,64	4,71	13,59	3,78	13,54	0,40
	3,64	4,77	13,53	3,78	13,65	0,40
	3,64	4,90	13,51	3,77	13,59	0,40
	3,66	4,93	13,48	3,80	13,78	0,40
Média	3,66	4,84	13,61	3,80	13,90	0,40
Desvio Padrão (Sri)	0,019	0,148	0,112	0,021	0,529	0,002
CVR (%)	0,5	3,1	0,8	0,6	3,8	0,4

DATA	10/04/2015	10/04/2015	10/04/2015	10/04/2015	15/04/2015	15/04/2015
Amostra	PVRC	cont	CC1	PVLQ	PVRC	cont
Concentração (mg/L)	3,85	5,94	14,19	0,42	3,92	6,46
	3,84	5,25	14,14	0,42	3,95	6,04
	3,82	5,12	14,25	0,42	3,92	5,85
	3,84	5,06	14,09	0,43	3,99	5,70
	3,83	5,25	14,21	0,42	3,91	5,61
	3,79	4,97	14,25	0,42	3,93	5,59
	3,80	4,55	14,30	0,42	4,00	5,54
	3,84	5,09	14,14	0,42	3,98	5,19
	3,79	5,11	14,30	0,43	3,93	5,12
	3,83	5,15	14,39	0,42	3,98	5,16
Média	3,82	5,15	14,23	0,42	3,95	5,63
Desvio Padrão (Sri)	0,022	0,340	0,090	0,003	0,032	0,422
CVR (%)	0,6	6,6	0,6	0,8	0,8	7,5

Tabela 12 - Valores das leituras (mg/L) das amostras e padrões e coeficiente de variação de repetibilidade (CVR em %) (continuação)

DATA	15/04/2015	15/04/2015	21/04/2015	21/04/2015	21/04/2015
Amostra	CC1	PVLQ	PVRC	cont	CC1
Concentração (mg/L)	14,62	0,42	4,04	5,43	14,61
	14,57	0,41	4,02	5,65	14,81
	14,63	0,41	4,01	5,57	14,85
	14,65	0,41	4,04	5,32	14,78
	14,69	0,41	4,00	5,38	14,75
	14,84	0,41	4,00	5,20	14,81
	14,59	0,41	3,97	5,04	14,85
	14,80	0,42	3,96	5,22	14,94
	14,72	0,41	4,01	5,45	14,87
	14,80	0,41	3,97	5,46	14,69
Média	14,69	0,41	4,00	5,37	14,80
Desvio Padrão (Sri)	0,097	0,003	0,030	0,182	0,097
CVR (%)	0,7	0,8	0,7	3,4	0,7

Tabela 13 – Valores das leituras de duplicados (mg/L) e diferença relativa (%).

Data	Amostra	Leituras (mg/L)		Diferença	Média	Dif. relativa (%)
01/04/2015	PVLQ	0,384	0,376	0,008	0,380	2,18
01/04/2015	PVRC	3,72	3,69	0,03	3,70	0,91
01/04/2015	PD	0,705	0,739	0,035	0,722	4,80
01/04/2015	E1	3,62	3,59	0,03	3,61	0,82
01/04/2015	2	5,31	5,25	0,06	5,28	1,17
01/04/2015	cc1	13,64	13,56	0,08	13,60	0,56
01/04/2015	cont	4,67	4,99	0,32	4,83	6,54
01/04/2015	R1	0,69	0,70	0,01	0,69	1,31
08/04/2015	PVLQ	0,36	0,37	0,00	0,37	0,43
08/04/2015	PVRC	3,80	3,80	0,00	3,80	0,03
08/04/2015	2	5,64	5,63	0,00	5,63	0,03
08/04/2015	E1	3,59	3,56	0,04	3,58	1,03
08/04/2015	cc1	13,72	13,62	0,09	13,67	0,67
08/04/2015	cont	4,76	5,02	0,26	4,89	5,30
08/04/2015	R1	0,68	0,70	0,01	0,69	2,14
10/04/2015	PVLQ	0,40	0,41	0,00	0,41	0,11
10/04/2015	PVRC	3,83	3,79	0,04	3,81	1,01
10/04/2015	R1	0,77	0,77	0,00	0,77	0,05
10/04/2015	cont	5,25	5,12	0,12	5,18	2,41
10/04/2015	CC1	14,19	14,14	0,05	14,17	0,38
15/04/2015	PVLQ	0,42	0,42	0,00	0,42	1,17
15/04/2015	PVRC	3,91	3,93	0,02	3,92	0,55
15/04/2015	R1	0,855	0,855	0,000	0,855	0,06
15/04/2015	cont	6,46	6,04	0,43	6,25	6,83
15/04/2015	CC1	14,62	14,57	0,06	14,59	0,38
21/04/2015	PVLQ	0,410	0,408	0,002	0,409	0,53
21/04/2015	PVRC	4,00	4,00	0,00	4,00	0,05
21/04/2015	MRC 1643e	29,57	29,97	0,40	29,77	1,35
21/04/2015	R1	1,01	1,01	0,00	1,01	0,37
21/04/2015	cont	5,43	5,65	0,22	5,54	3,99
21/04/2015	CC1	14,61	14,81	0,21	14,71	1,41

Tabela 14 – Valores das leituras dos duplicados (mg/L) usados na estimativa da precisão intermédia.

Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)	
PVLQ	08/04/2015	1	0,404	0,405
		2	0,405	0,405
		3	0,403	0,405
		4	0,401	0,402
		5	0,400	0,402
	10/04/2015	6	0,418	0,418
		7	0,423	0,427
		8	0,424	0,418
		9	0,421	0,424
		10	0,426	0,424
	15/04/2015	11	0,417	0,410
		12	0,408	0,413
		13	0,413	0,413
		14	0,412	0,417
		15	0,409	0,408
Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)	
PVRC	01/04/2015	1	3,69	3,69
		2	3,66	3,63
		3	3,66	3,66
		4	3,64	3,64
		5	3,64	3,66
	08/04/2015	6	3,84	3,80
		7	3,83	3,80
		8	3,80	3,80
		9	3,78	3,78
		10	3,77	3,80
	10/04/2015	11	3,85	3,84
		12	3,82	3,84
		13	3,83	3,79
		14	3,80	3,84
		15	3,79	3,83
	15/04/2015	16	3,92	3,95
		17	3,92	3,99
		18	3,91	3,93
		19	4,00	3,98
		20	3,93	3,98
	21/04/2015	21	4,04	4,02
		22	4,01	4,04
		23	4,00	4,00
		24	3,97	3,96
		25	4,01	3,97

Tabela 15 – Valores das leituras dos duplicados (mg/L) usados na estimativa da precisão intermédia (continuação).

Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)		Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)	
cont	01/04/2015	1	5,10	4,67	CC1	01/04/2015	1	13,83	13,77
		2	4,99	4,94			2	13,64	13,56
		3	4,75	4,67			3	13,58	13,62
		4	4,71	4,77			4	13,59	13,53
		5	4,90	4,93			5	13,51	13,48
	10/04/2015	6	5,94	5,25		08/04/2015	6	14,91	14,88
		7	5,12	5,06			7	13,72	13,62
		8	5,25	4,97			8	13,60	13,72
		9	4,55	5,09			9	13,54	13,65
		10	5,11	5,15			10	13,59	13,78
	15/04/2015	11	6,46	6,04		10/04/2015	11	14,19	14,14
		12	5,85	5,70			12	14,25	14,09
		13	5,61	5,59			13	14,21	14,25
		14	5,54	5,19			14	14,30	14,14
		15	5,12	5,16			15	14,30	14,39
	21/04/2015	16	5,43	5,65		15/04/2015	16	14,62	14,57
		17	5,57	5,32			17	14,63	14,65
		18	5,38	5,20			18	14,69	14,84
		19	5,04	5,22			19	14,59	14,80
		20	5,45	5,46			20	14,72	14,80
						21/04/2015	21	14,61	14,81
							22	14,85	14,78
							23	14,75	14,81
							24	14,85	14,94
							25	14,87	14,69

Tabela 16 – Resultados de ECI's (EAA organizados pela RELACRE) para o Ca obtidos pelo LCA e respetiva média robusta (X_{robusta} , mg/L), desvio padrão de reprodutibilidade (S_{robusta} , mg/L), desvio padrão relativo de reprodutibilidade ($S_{R,i}$) e número de laboratórios participantes em cada ECI.

Mês/ano	LCA - Ca (mg/L)	X_{robusta} (mg/L)	S_{robusta} (mg/L)	$S_{R,i}$	Nº de laboratórios
mar/09	14,97	16,1	0,9	0,056	51
mai/09	5,97	4,61	0,4	0,087	55
nov/09	1,38	1,5	0,3	0,200	48
mar/10	107	108	5	0,046	39
mai/10	0,93	1	0,1	0,100	52
set/10	36,2	39	1	0,026	52
nov/10	4,4	4,6	0,5	0,109	29
mar/11	1,02	1,1	2,3	2,091	35
mai/11	108	118	5	0,042	42
set/11	34,5	38	2	0,053	40
jun/12	13,9	13	1	0,077	53
set/12	35	36	2	0,056	46
mai/13	0,99	0,95	2,04	2,147	49
set/13	41	41	1	0,024	31
jul/14	23,5	25	1	0,040	45
nov/14	5,07	5,3	0,3	0,057	51

Anexo III

Resultados da validação do método de quantificação de magnésio (Mg) por ICP-OES em águas de consumo.

Tabela 1 - Dados da curva de calibração do Mg do dia 1/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	3,40E+02	1,07E+01	1,14E+02	2,65E+01	8,76E-03
P1	0,40	7,23E+03	5,23E+01	2,74E+03	1,30E+02	3,65E-04
P2	0,80	1,42E+04	1,52E+02	2,32E+04	3,78E+02	4,32E-05
P3	2,00	3,91E+04	4,39E+02	1,93E+05	1,09E+03	5,19E-06
P4	4,00	7,04E+04	5,09E+02	2,59E+05	1,26E+03	3,86E-06
P5	8,00	1,40E+05	1,35E+03	1,83E+06	3,36E+03	5,46E-07
P6	16,00	2,71E+05	2,87E+03	8,26E+06	7,14E+03	1,21E-07
P7	32,00	5,29E+05	8,23E+03	6,77E+07	2,04E+04	1,48E-08
Soma	63,2	1,07E+06	1,36E+04	7,83E+07	3,38E+04	9,18E-03
Média	7,9	1,34E+05	1,70E+03	9,79E+06	4,23E+03	1,15E-03

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	7,64E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,60E+03	6,75E+06
P1	0,40	3,18E-01	1,27E-01	1,62E-02	2,30E+03	5,29E+06
P2	0,80	3,76E-02	3,01E-02	9,05E-04	5,35E+02	2,86E+05
P3	2,00	4,52E-03	9,04E-03	8,17E-05	1,77E+02	3,13E+04
P4	4,00	3,36E-03	1,34E-02	1,81E-04	2,37E+02	5,61E+04
P5	8,00	4,76E-04	3,81E-03	1,45E-05	6,66E+01	4,43E+03
P6	16,00	1,06E-04	1,69E-03	2,85E-06	2,86E+01	8,16E+02
P7	32,00	1,29E-05	4,12E-04	1,69E-07	6,81E+00	4,63E+01
Soma	63,2	8	1,86E-01	1,74E-02	5,95E+03	1,24E+07
Média	7,9	1	2,32E-02	2,17E-03	7,44E+02	1,55E+06

Padrão	Conc. (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Mg] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	8,84E+05	3,39E+02	1,68E+00	0,50	9,66E-05	-
P1	0,40	9,20E+02	5,09E-02	1,66E+07	7,32E+03	-8,71E+01	-1,20	3,95E-01	1,25
P2	0,80	4,28E+02	2,41E-02	7,61E+06	1,43E+04	-7,20E+01	-0,51	7,96E-01	0,52
P3	2,00	3,54E+02	1,81E-02	6,92E+06	3,52E+04	3,91E+03	10,00	2,22E+00	11,22
P4	4,00	9,47E+02	5,38E-02	1,67E+07	7,01E+04	3,32E+02	0,47	4,02E+00	0,48
P5	8,00	5,33E+02	3,04E-02	9,32E+06	1,40E+05	1,17E+02	0,08	8,01E+00	0,08
P6	16,00	4,57E+02	2,70E-02	7,73E+06	2,79E+05	-8,84E+03	-3,27	1,55E+01	3,17
P7	32,00	2,18E+02	1,32E-02	3,60E+06	5,59E+05	-2,94E+04	-5,56	3,03E+01	5,27
Soma	63,2	3,86E+03	2,17E-01	6,94E+07					
Média	7,9	4,82E+02	2,72E-02	8,67E+06					

Tabela 2 - Dados da curva de calibração do Mg do dia 8/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	1,14E+02	1,71E+01	2,93E+02	4,25E+01	3,42E-03
P1	0,40	7,00E+03	4,22E+01	1,78E+03	1,05E+02	5,62E-04
P2	0,80	1,40E+04	1,19E+02	1,41E+04	2,95E+02	7,08E-05
P3	2,00	3,85E+04	3,90E+02	1,52E+05	9,68E+02	6,58E-06
P4	4,00	7,00E+04	5,29E+02	2,80E+05	1,31E+03	3,57E-06
P5	8,00	1,40E+05	1,54E+03	2,36E+06	3,81E+03	4,24E-07
P6	16,00	2,71E+05	1,81E+03	3,27E+06	4,49E+03	3,06E-07
P7	32,00	5,30E+05	3,56E+03	1,27E+07	8,86E+03	7,87E-08
Soma	63,2	1,07E+06	8,01E+03	1,88E+07	1,99E+04	4,06E-03
Média	7,9	1,34E+05	1,00E+03	2,35E+06	2,49E+03	5,08E-04

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	6,73E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,67E+02	5,88E+05
P1	0,40	1,11E+00	4,42E-01	1,96E-01	7,75E+03	6,00E+07
P2	0,80	1,40E-01	1,12E-01	1,25E-02	1,96E+03	3,83E+06
P3	2,00	1,30E-02	2,59E-02	6,72E-04	4,99E+02	2,49E+05
P4	4,00	7,03E-03	2,81E-02	7,91E-04	4,92E+02	2,42E+05
P5	8,00	8,35E-04	6,68E-03	4,46E-05	1,17E+02	1,37E+04
P6	16,00	6,02E-04	9,64E-03	9,29E-05	1,64E+02	2,67E+04
P7	32,00	1,55E-04	4,96E-03	2,46E-05	8,21E+01	6,74E+03
Soma	63,2	8	6,29E-01	2,10E-01	1,18E+04	6,50E+07
Média	7,9	1	7,87E-02	2,62E-02	1,48E+03	8,12E+06

Padrão	Conc (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Mg] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	8,74E+04	1,22E+02	-8,40E+00	-7,37	-4,87E-04	-
P1	0,40	3,10E+03	1,77E-01	5,42E+07	7,02E+03	-1,28E+01	-0,18	3,99E-01	0,19
P2	0,80	1,57E+03	8,93E-02	2,75E+07	1,39E+04	1,24E+02	0,88	8,07E-01	0,90
P3	2,00	9,98E+02	5,19E-02	1,92E+07	3,46E+04	3,92E+03	10,17	2,23E+00	11,36
P4	4,00	1,97E+03	1,12E-01	3,45E+07	6,91E+04	9,79E+02	1,40	4,06E+00	1,42
P5	8,00	9,37E+02	5,35E-02	1,64E+07	1,38E+05	2,23E+03	1,59	8,13E+00	1,62
P6	16,00	2,62E+03	1,54E-01	4,44E+07	2,76E+05	-4,43E+03	-1,63	1,57E+01	1,61
P7	32,00	2,63E+03	1,59E-01	4,35E+07	5,52E+05	-2,21E+04	-4,17	3,07E+01	4,00
Soma	63,2	1,38E+04	7,97E-01	2,40E+08					
Média	7,9	1,73E+03	9,96E-02	3,00E+07					

Tabela 3 - Dados da curva de calibração do Mg do dia 10/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si^2	t*si/M^0,5	1/si^2
P0	0,00	7,12E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,10E+02	1,68E+05
P1	0,40	5,59E-01	2,23E-01	4,99E-02	3,94E+03	1,55E+07
P2	0,80	2,50E-01	2,00E-01	3,99E-02	3,50E+03	1,23E+07
P3	2,00	6,37E-02	1,27E-01	1,62E-02	2,48E+03	6,14E+06
P4	4,00	4,41E-03	1,76E-02	3,11E-04	3,10E+02	9,62E+04
P5	8,00	4,91E-03	3,93E-02	1,55E-03	7,01E+02	4,91E+05
P6	16,00	2,75E-04	4,40E-03	1,94E-05	7,58E+01	5,74E+03
P7	32,00	9,45E-05	3,02E-03	9,14E-06	5,08E+01	2,58E+03
Soma	63,20	8,00E+00	6,15E-01	1,08E-01	1,15E+04	3,47E+07
Média	7,90	1,00E+00	7,69E-02	1,35E-02	1,43E+03	4,33E+06

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi)^2	wi*yi	(wi*yi)^2
P0	0,00	7,12E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,10E+02	1,68E+05
P1	0,40	5,59E-01	2,23E-01	4,99E-02	3,94E+03	1,55E+07
P2	0,80	2,50E-01	2,00E-01	3,99E-02	3,50E+03	1,23E+07
P3	2,00	6,37E-02	1,27E-01	1,62E-02	2,48E+03	6,14E+06
P4	4,00	4,41E-03	1,76E-02	3,11E-04	3,10E+02	9,62E+04
P5	8,00	4,91E-03	3,93E-02	1,55E-03	7,01E+02	4,91E+05
P6	16,00	2,75E-04	4,40E-03	1,94E-05	7,58E+01	5,74E+03
P7	32,00	9,45E-05	3,02E-03	9,14E-06	5,08E+01	2,58E+03
Soma	63,20	8	6,15E-01	1,08E-01	1,15E+04	3,47E+07
Média	7,90	1	7,69E-02	1,35E-02	1,43E+03	4,33E+06

Padrão	Conc. (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi^2	wi*yi^2	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Ca] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	2,36E+04	5,16E+01	6,01E+00	10,43	3,34E-04	-
P1	0,40	1,57E+03	8,94E-02	2,77E+07	7,24E+03	-1,96E+02	-2,78	3,89E-01	2,72
P2	0,80	2,80E+03	1,60E-01	4,92E+07	1,44E+04	-3,92E+02	-2,79	7,78E-01	2,72
P3	2,00	4,96E+03	2,55E-01	9,64E+07	3,60E+04	2,90E+03	7,45	2,16E+00	8,07
P4	4,00	1,24E+03	7,06E-02	2,18E+07	7,20E+04	-1,65E+03	-2,34	3,91E+00	2,29
P5	8,00	5,61E+03	3,14E-01	1,00E+08	1,44E+05	-1,24E+03	-0,87	7,93E+00	0,86
P6	16,00	1,21E+03	7,05E-02	2,08E+07	2,88E+05	-1,25E+04	-4,54	1,53E+01	4,34
P7	32,00	1,63E+03	9,68E-02	2,73E+07	5,75E+05	-3,80E+04	-7,06	2,99E+01	6,60
Soma	63,20	1,90E+04	1,06E+00	3,43E+08					
Média	7,90	2,38E+03	1,32E-01	4,29E+07					

Tabela 4 - Dados da curva de calibração do Mg do dia 15/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si^2	t*si/M^0,5	1/si^2
P0	0,00	5,13E+01	2,47E+01	6,12E+02	6,14E+01	1,63E-03
P1	0,40	7,13E+03	6,72E+01	4,52E+03	1,67E+02	2,21E-04
P2	0,80	1,46E+04	4,35E+01	1,89E+03	1,08E+02	5,28E-04
P3	2,00	3,42E+04	2,83E+02	8,01E+04	7,03E+02	1,25E-05
P4	4,00	6,81E+04	1,61E+02	2,59E+04	4,00E+02	3,85E-05
P5	8,00	1,35E+05	5,28E+02	2,78E+05	1,31E+03	3,59E-06
P6	16,00	2,64E+05	2,06E+03	4,24E+06	5,12E+03	2,36E-07
P7	32,00	5,23E+05	1,19E+03	1,42E+06	2,96E+03	7,02E-07
Soma	63,20	1,05E+06	4,36E+03	6,06E+06	1,08E+04	2,44E-03
Média	7,90	1,31E+05	5,45E+02	7,57E+05	1,35E+03	3,05E-04

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi)^2	wi*yi	(wi*yi)^2
P0	0,00	5,36E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,75E+02	7,57E+04
P1	0,40	7,26E-01	2,90E-01	8,43E-02	5,18E+03	2,68E+07
P2	0,80	1,73E+00	1,39E+00	1,92E+00	2,54E+04	6,44E+08
P3	2,00	4,09E-02	8,19E-02	6,70E-03	1,40E+03	1,96E+06
P4	4,00	1,26E-01	5,06E-01	2,56E-01	8,61E+03	7,41E+07
P5	8,00	1,18E-02	9,42E-02	8,88E-03	1,59E+03	2,52E+06
P6	16,00	7,73E-04	1,24E-02	1,53E-04	2,04E+02	4,17E+04
P7	32,00	2,30E-03	7,37E-02	5,43E-03	1,21E+03	1,45E+06
Soma	63,20	8	2,44E+00	2,28E+00	4,38E+04	7,51E+08
Média	7,90	1	3,06E-01	2,85E-01	5,48E+03	9,39E+07

Padrão	Conc. (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi^2	wi*yi^2	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Ca] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	1,41E+04	3,28E+02	-2,77E+02	-538,83	-1,64E-02	-
P1	0,40	2,07E+03	1,16E-01	3,69E+07	7,07E+03	6,00E+01	0,84	4,04E-01	0,89
P2	0,80	2,03E+04	1,11E+00	3,72E+08	1,38E+04	8,30E+02	5,67	8,49E-01	6,15
P3	2,00	2,80E+03	1,64E-01	4,79E+07	3,41E+04	1,39E+02	0,41	2,01E+00	0,41
P4	4,00	3,44E+04	2,02E+00	5,86E+08	6,78E+04	3,38E+02	0,50	4,02E+00	0,50
P5	8,00	1,27E+04	7,54E-01	2,14E+08	1,35E+05	-3,94E+02	-0,29	7,98E+00	0,29
P6	16,00	3,27E+03	1,98E-01	5,39E+07	2,70E+05	-5,98E+03	-2,26	1,56E+01	2,21
P7	32,00	3,86E+04	2,36E+00	6,30E+08	5,40E+05	-1,68E+04	-3,21	3,10E+01	3,12
Soma	63,20	1,14E+05	6,72E+00	1,94E+09					
Média	7,90	1,43E+04	8,40E-01	2,43E+08					

Tabela 5 - Dados da curva de calibração do Mg do dia 21/04/2015

Padrão	Conc. (mg/L)	Média sinal	si	si^2	t*si/M^0,5	1/si^2
P0	0,00	3,94E+01	2,85E+01	8,10E+02	7,07E+01	1,23E-03
P1	0,40	6,99E+03	8,71E+01	7,59E+03	2,16E+02	1,32E-04
P2	0,80	1,37E+04	5,58E+01	3,11E+03	1,39E+02	3,21E-04
P3	2,00	3,54E+04	1,90E+02	3,60E+04	4,71E+02	2,78E-05
P4	4,00	6,88E+04	4,96E+01	2,46E+03	1,23E+02	4,07E-04
P5	8,00	1,32E+05	1,47E+03	2,16E+06	3,65E+03	4,63E-07
P6	16,00	2,64E+05	2,24E+03	5,00E+06	5,56E+03	2,00E-07
P7	32,00	5,13E+05	2,55E+03	6,48E+06	6,32E+03	1,54E-07
Soma	63,20	1,03E+06	6,66E+03	1,37E+07	1,66E+04	2,12E-03
Média	7,90	1,29E+05	8,33E+02	1,71E+06	2,07E+03	2,65E-04

Padrão	Conc. (mg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi)^2	wi*yi	(wi*yi)^2
P0	0,00	4,65E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,83E+02	3,35E+04
P1	0,40	4,97E-01	1,99E-01	3,95E-02	3,47E+03	1,21E+07
P2	0,80	1,21E+00	9,69E-01	9,39E-01	1,66E+04	2,77E+08
P3	2,00	1,05E-01	2,09E-01	4,39E-02	3,71E+03	1,38E+07
P4	4,00	1,53E+00	6,14E+00	3,76E+01	1,06E+05	1,11E+10
P5	8,00	1,75E-03	1,40E-02	1,95E-04	2,31E+02	5,32E+04
P6	16,00	7,54E-04	1,21E-02	1,45E-04	1,99E+02	3,95E+04
P7	32,00	5,81E-04	1,86E-02	3,46E-04	2,98E+02	8,89E+04
Soma	63,20	8	7,56E+00	3,87E+01	1,30E+05	1,14E+10
Média	7,90	1	9,45E-01	4,83E+00	1,63E+04	1,43E+09

Padrão	Conc. (mg/L)	wi*xi*yi	wi*xi^2	wi*yi^2	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Ca] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	7,21E+03	8,06E+01	-4,12E+01	-104,67	-2,40E-03	-
P1	0,40	1,39E+03	7,95E-02	2,43E+07	6,94E+03	5,20E+01	0,74	4,03E-01	0,76
P2	0,80	1,33E+04	7,75E-01	2,28E+08	1,38E+04	-6,81E+01	-0,50	7,96E-01	0,50
P3	2,00	7,42E+03	4,19E-01	1,31E+08	3,44E+04	1,04E+03	2,93	2,06E+00	3,02
P4	4,00	4,22E+05	2,45E+01	7,26E+09	6,87E+04	1,16E+02	0,17	4,01E+00	0,17
P5	8,00	1,85E+03	1,12E-01	3,05E+07	1,37E+05	-5,16E+03	-3,90	7,70E+00	3,76
P6	16,00	3,18E+03	1,93E-01	5,24E+07	2,75E+05	-1,08E+04	-4,09	1,54E+01	3,93
P7	32,00	9,54E+03	5,95E-01	1,53E+08	5,49E+05	-3,61E+04	-7,03	2,99E+01	6,57
Soma	63,20	4,59E+05	2,67E+01	7,88E+09					
Média	7,90	5,74E+04	3,34E+00	9,85E+08					

Tabela 6- Declive, ordenada na origem e coeficiente de correlação das retas de calibração utilizadas para o estudo de validação do Mg.

Data	Declive	Ordenada na origem	Coeficiente de correlação
01/04/2015	17443	338,7	0,9993
08/04/2015	17233	122,3	0,9993
10/04/2015	17976	51,61	0,9988
15/04/2015	16863	328,0	0,9993
21/04/2015	17153	80,58	0,9999

Tabela 7 - Valores do branco de leitura (mg/L) para o método de quantificação de Mg em águas de consumo humano por ICP-OES.

Análise de brancos			Análise de brancos			Análise de brancos		
Número	Data	Conc. (mg/L)	Número	Data	Conc. (mg/L)	Número	Data	Conc. (mg/L)
1	01/04/2015	0,007	36	08/04/2015	-0,003	71	21/04/2015	0,004
2	01/04/2015	0,005	37	08/04/2015	-0,002	72	21/04/2015	0,003
3	01/04/2015	0,005	38	08/04/2015	-0,003	73	21/04/2015	0,003
4	01/04/2015	0,006	39	08/04/2015	-0,004	74	21/04/2015	0,003
5	01/04/2015	0,004	40	08/04/2015	-0,004	75	21/04/2015	0,004
6	01/04/2015	0,008	41	08/04/2015	-0,003	76	21/04/2015	0,003
7	01/04/2015	0,004	42	08/04/2015	-0,002	77	21/04/2015	0,002
8	01/04/2015	0,000	43	08/04/2015	-0,002	78	21/04/2015	0,002
9	01/04/2015	0,000	44	10/04/2015	0,005	79	21/04/2015	0,002
10	01/04/2015	0,001	45	10/04/2015	0,007	80	21/04/2015	0,003
11	01/04/2015	-0,001	46	10/04/2015	0,005	81	21/04/2015	0,002
12	01/04/2015	-0,002	47	10/04/2015	0,006	82	21/04/2015	0,003
13	01/04/2015	-0,002	48	10/04/2015	0,006			
14	01/04/2015	-0,001	49	10/04/2015	0,007			
15	01/04/2015	-0,016	50	10/04/2015	0,007			
16	01/04/2015	-0,017	51	10/04/2015	0,008			
17	01/04/2015	-0,018	52	10/04/2015	0,006			
18	01/04/2015	-0,017	53	10/04/2015	0,006			
19	01/04/2015	-0,019	54	10/04/2015	0,006			
20	01/04/2015	-0,015	55	10/04/2015	0,006			
21	01/04/2015	-0,016	56	10/04/2015	0,005			
22	08/04/2015	0,001	57	15/04/2015	-0,012			
23	08/04/2015	0,002	58	15/04/2015	-0,011			
24	08/04/2015	0,001	59	15/04/2015	-0,010			
25	08/04/2015	0,000	60	15/04/2015	-0,009			
26	08/04/2015	0,001	61	15/04/2015	-0,008			
27	08/04/2015	0,002	62	15/04/2015	-0,009			
28	08/04/2015	0,000	63	15/04/2015	-0,010			
29	08/04/2015	-0,002	64	15/04/2015	-0,009			
30	08/04/2015	-0,001	65	15/04/2015	-0,010			
31	08/04/2015	-0,001	66	15/04/2015	-0,011			
32	08/04/2015	-0,002	67	15/04/2015	-0,009			
33	08/04/2015	-0,001	68	15/04/2015	-0,011			
34	08/04/2015	-0,002	69	15/04/2015	-0,011			
35	08/04/2015	-0,002	70	21/04/2015	0,004			

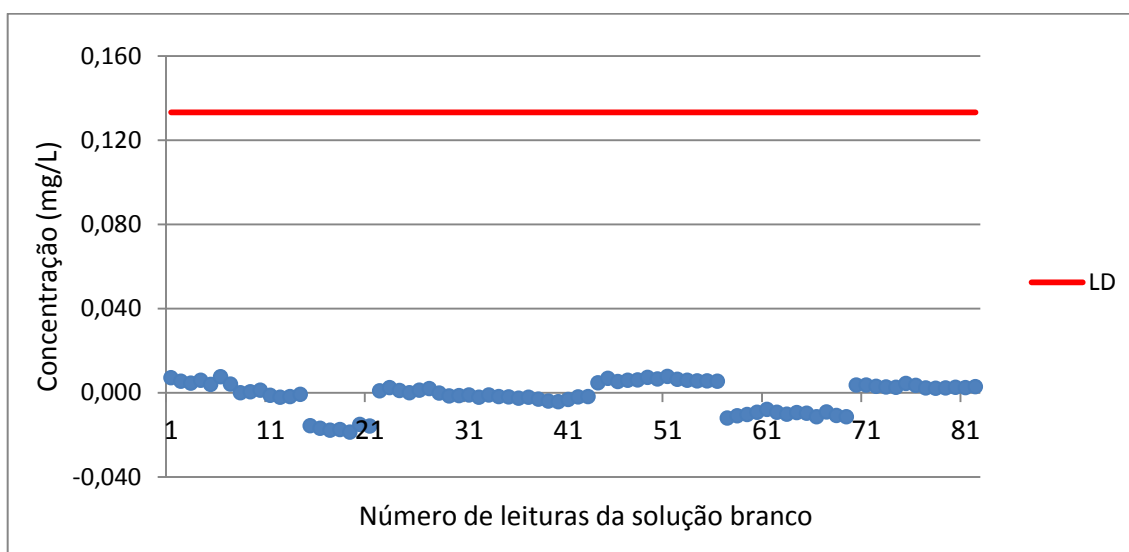


Figura 1 – Concentração das soluções de branco (mg/L) e valor do limite de detecção (LD)

Tabela 8 - Valores das leituras do padrão de verificação do limite de quantificação (PVLQ em mg/L) e respectivo erro de justeza (%).

Leitura	Data	Conc. esperada (mg/L)	Conc. lida (mg/L)	Erro de justeza (%)
1	01/04/2015	0,40	0,43	6,3
2	01/04/2015	0,40	0,41	2,8
3	01/04/2015	0,40	0,41	2,2
4	01/04/2015	0,40	0,41	2,8
5	01/04/2015	0,40	0,42	5,3
6	01/04/2015	0,40	0,41	2,7
7	01/04/2015	0,40	0,41	2,8
8	01/04/2015	0,40	0,41	2,1
9	01/04/2015	0,40	0,41	3,4
10	01/04/2015	0,40	0,42	4,4
11	08/04/2015	0,40	0,41	3,1
12	08/04/2015	0,40	0,40	-1,0
13	08/04/2015	0,40	0,40	-0,7
14	08/04/2015	0,40	0,40	-0,4
15	08/04/2015	0,40	0,40	-0,9
16	08/04/2015	0,40	0,40	-0,7
17	08/04/2015	0,40	0,39	-1,3
18	08/04/2015	0,40	0,40	-0,6
19	08/04/2015	0,40	0,39	-2,2
20	08/04/2015	0,40	0,40	-0,3
21	10/04/2015	0,40	0,42	5,3
22	10/04/2015	0,40	0,41	2,3
23	10/04/2015	0,40	0,40	0,7
24	10/04/2015	0,40	0,40	0,3
25	10/04/2015	0,40	0,40	0,7
26	10/04/2015	0,40	0,40	0,9
27	10/04/2015	0,40	0,40	0,7
28	10/04/2015	0,40	0,40	0,7
29	10/04/2015	0,40	0,41	1,3
30	10/04/2015	0,40	0,40	0,8
31	15/04/2015	0,40	0,42	4,3
32	15/04/2015	0,40	0,40	0,1
33	15/04/2015	0,40	0,41	1,5
34	15/04/2015	0,40	0,40	1,2
35	15/04/2015	0,40	0,41	2,6

Tabela 9- Valores das leituras do padrão de verificação do limite de quantificação (PVLQ em mg/L) e respetivo erro de justeza (%) (continuação).

Leitura	Data	Conc. esperada (mg/L)	Conc. lida (mg/L)	Erro de justeza (%)
36	15/04/2015	0,40	0,41	1,8
37	15/04/2015	0,40	0,40	1,0
38	15/04/2015	0,40	0,41	2,3
39	15/04/2015	0,40	0,41	2,5
40	15/04/2015	0,40	0,41	3,2
41	21/04/2015	0,40	0,43	7,9
42	21/04/2015	0,40	0,42	6,2
43	21/04/2015	0,40	0,42	4,9
44	21/04/2015	0,40	0,42	3,8
45	21/04/2015	0,40	0,42	4,1
46	21/04/2015	0,40	0,42	4,5
47	21/04/2015	0,40	0,42	4,6
48	21/04/2015	0,40	0,42	5,2
49	21/04/2015	0,40	0,42	5,9
50	21/04/2015	0,40	0,42	4,4
51	21/04/2015	0,40	0,42	5,0

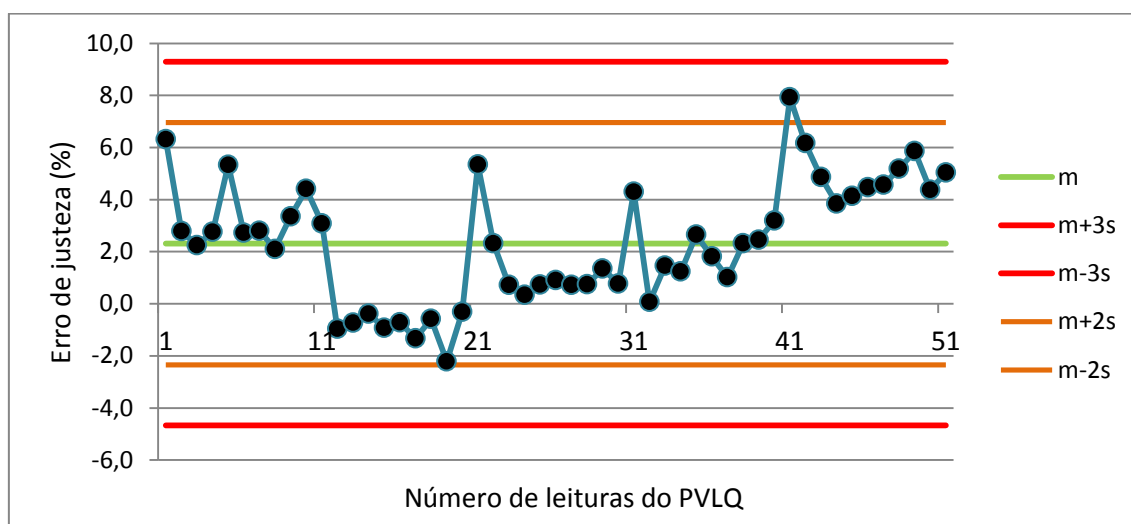


Figura 2 – Carta de controlo para o erro de justeza (%) do PVLQ, onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

Tabela 10 – Valores das recuperações (%) para o estudo dos efeitos de matriz para o Mg em águas de consumo humano por ICP-OES.

Data	Amostra	Leituras (mg/L)		Vol. adic. amostra (mL)	Vol. adic. padrão (mL)	Conc. padrão (mg/L)	Recuperação (%)
		Direta	Reforçada				
01/04/2015	PD	2,15	18,84	4,50	0,500	200	85
01/04/2015	Cont	1,68	10,06	4,75	0,250	200	85
01/04/2015	CC1	1,45	17,91	4,50	0,500	200	83
01/04/2015	CC2	1,26	9,33	4,75	0,250	200	81
01/04/2015	C2	4,54	21,45	4,50	0,500	200	87
01/04/2015	C1	1,18	9,61	4,75	0,250	200	85
01/04/2015	R2	1,23	17,71	4,50	0,500	200	83
01/04/2015	2	1,75	10,07	4,75	0,250	200	84
01/04/2015	3	1,89	18,69	4,50	0,500	200	85
01/04/2015	E1	2,45	18,63	4,50	0,500	200	82
08/04/2015	PD	2,42	20,69	4,50	0,500	200	93
08/04/2015	Cont	1,79	11,39	4,75	0,250	200	97
08/04/2015	CC1	1,58	19,95	4,50	0,500	200	93
08/04/2015	CC2	1,36	10,23	4,75	0,250	200	89
08/04/2015	C1	1,24	10,24	4,75	0,250	200	91
08/04/2015	C2	4,90	22,28	4,50	0,500	200	89
08/04/2015	R1	2,19	11,45	4,75	0,250	200	94
08/04/2015	R2	1,29	19,17	4,50	0,500	200	90
08/04/2015	2	1,84	10,10	4,75	0,250	200	84
08/04/2015	3	1,99	19,70	4,50	0,500	200	90
08/04/2015	E1	2,45	11,45	4,75	0,250	200	91
08/04/2015	E1	2,45	19,48	4,50	0,500	200	86
10/04/2015	R1	2,09	10,78	4,75	0,250	200	88
10/04/2015	R1	2,09	18,21	4,50	0,500	200	82
10/04/2015	CONT	1,58	9,92	4,75	0,250	200	84
10/04/2015	CONT	1,58	18,81	4,50	0,500	200	87
10/04/2015	CC1	1,43	10,54	4,75	0,250	200	92
10/04/2015	CC1	1,43	18,22	4,50	0,500	200	85
15/04/2015	R1	2,16	11,41	4,75	0,250	200	94
15/04/2015	R1	2,16	19,42	4,50	0,500	200	87
15/04/2015	CONT	1,60	11,48	4,75	0,250	200	100
15/04/2015	CONT	1,60	19,94	4,50	0,500	200	93
15/04/2015	CC1	1,51	10,11	4,75	0,250	200	87

Tabela 11 – Valores das recuperações (%) para o estudo dos efeitos de matriz para o Mg em águas de consumo humano por ICP-OES (continuação).

Data	Amostra	Leituras (mg/L)		Vol. adic. amostra (mL)	Vol. adic. padrão (mL)	Conc. padrão (mg/L)	Recuperação (%)
		Direta	Reforçada				
15/04/2015	CC1	1,51	18,74	4,50	0,500	200	87
21/04/2015	R1	2,12	10,73	4,75	0,250	200	87
21/04/2015	R1	2,12	20,00	4,50	0,500	200	90
21/04/2015	CONT	1,66	10,13	4,75	0,250	200	86
21/04/2015	CONT	1,66	19,30	4,50	0,500	200	89
21/04/2015	CC1	1,50	10,05	4,75	0,250	200	86
21/04/2015	CC1	1,50	18,35	4,50	0,500	200	85

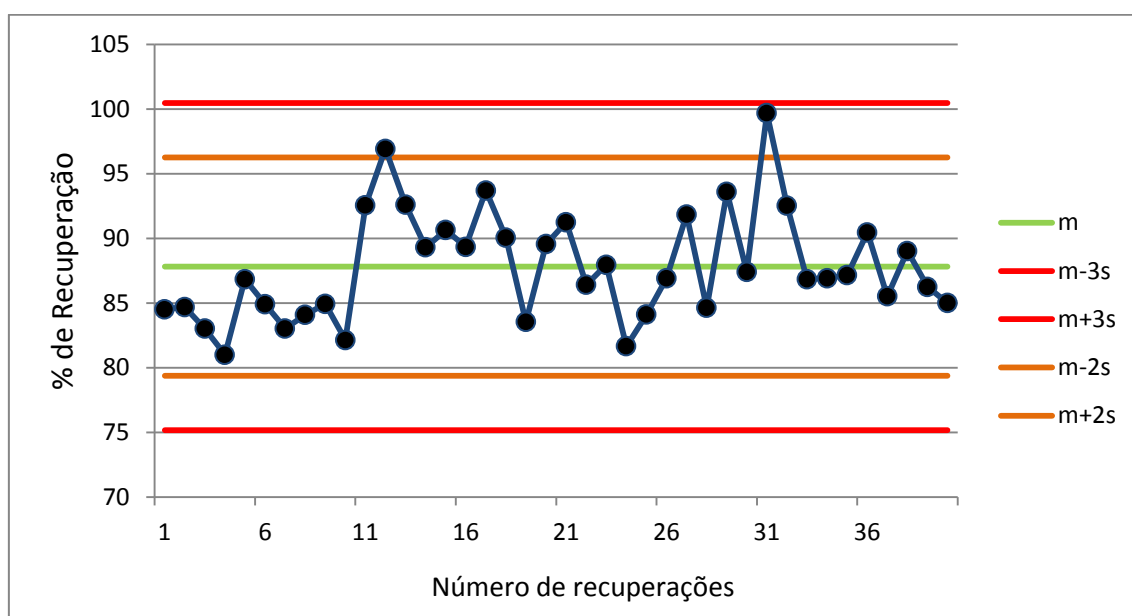


Tabela 12 - Valores das quantificações de Mg no MRC NIST 1643e e respetivo erro de justeza (%) (o certificado deste MRC apresenta para o Mg um valor de referência de 8,037 mg/L com uma incerteza de 0,098 mg/L para um fator de expansão de 2)

Data	Conc. lida (mg/L)	Erro de justeza (%)
01/04/2015	7,57	-5,8
08/04/2015	7,70	-4,2
15/04/2015	7,68	-4,4
21/04/2015	7,35	-8,5
21/04/2015	7,34	-8,0

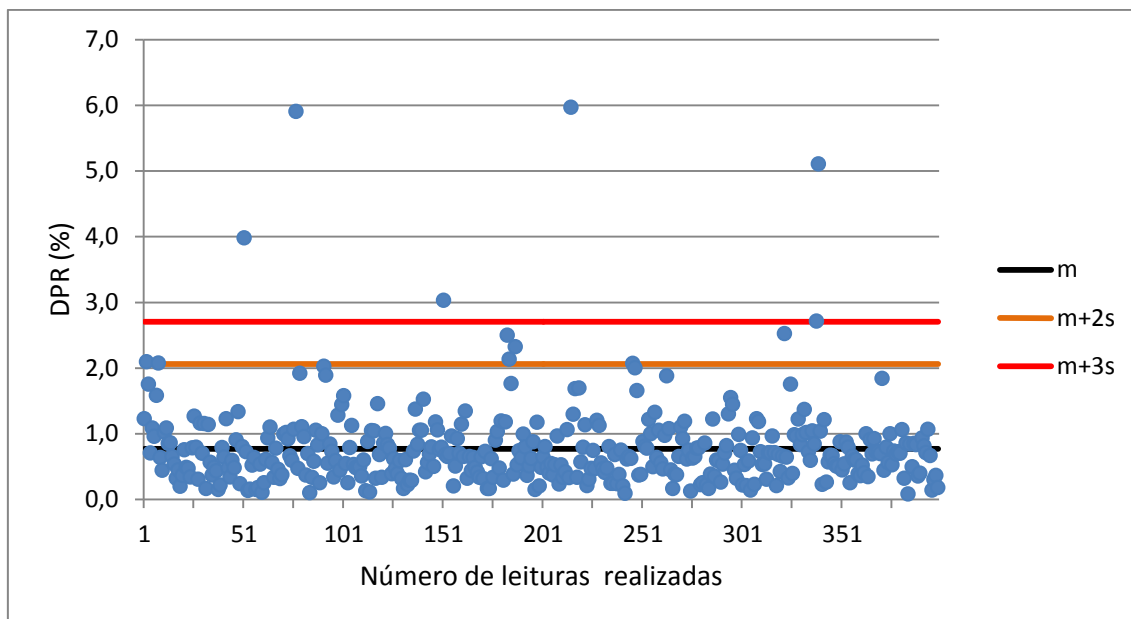


Figura 4 – Carta de controlo dos valores da % de desvio padrão relativo (DPR), onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente, do conjunto de 399 valores.

Tabela 13 – Valores das leituras (mg/L) das amostras e padrões e coeficiente de variação de repetibilidade (CVR em %)

DATA	01/04/2015	01/04/2015	01/04/2015	01/04/2015	01/04/2015	08/04/2015
Amostra	PVLQ	CC1	cont	R1	PVRC	PVLQ
Concentração (mg/L)	0,43	1,45	1,68	2,07	4,03	0,41
	0,41	1,48	1,68	2,08	3,94	0,40
	0,41	1,51	1,71	2,14	3,87	0,40
	0,41	1,49	1,71	2,13	3,87	0,40
	0,42	1,52	1,67	2,15	3,93	0,40
	0,41	1,50	1,64	2,14	3,90	0,40
	0,41	1,51	1,65	2,13	3,86	0,39
	0,41	1,51	1,66	2,13	3,89	0,40
	0,41	1,50	1,67	2,14	3,90	0,39
	0,42	1,51	1,74	2,14	3,84	0,40
Média	0,41	1,50	1,68	2,12	3,90	0,40
Desvio Padrão (Sri)	5,62E-03	1,93E-02	3,15E-02	2,72E-02	5,46E-02	5,50E-03
CVR (%)	1,4	1,3	1,9	1,3	1,4	1,4

Tabela 14 – Valores das leituras (mg/L) das amostras e padrões e coeficiente de variação de repetibilidade (CVR em %) (continuação).

DATA	08/04/2015	08/04/2015	08/04/2015	08/04/2015	10/04/2015	10/04/2015
Amostra	CC1	cont	R1	PVRC	PVLQ	CC1
Concentração (mg/L)	1,58	1,79	2,19	4,10	0,42	1,45
	1,54	1,64	2,10	4,02	0,41	1,44
	1,47	1,72	2,11	4,00	0,40	1,45
	1,47	1,65	2,13	3,91	0,40	1,44
	1,46	1,68	2,10	3,84	0,40	1,44
	1,47	1,65	2,12	3,83	0,40	1,43
	1,47	1,66	2,10	3,88	0,40	1,43
	1,49	1,67	2,12	3,89	0,40	1,43
	1,49	1,65	2,13	3,86	0,41	1,44
	1,48	1,67	2,13	3,89	0,40	1,43
Média	1,49	1,68	2,12	3,92	0,41	1,44
Desvio Padrão (Sri)	3,95E-02	4,45E-02	2,64E-02	8,89E-02	5,95E-03	6,12E-03
CVR (%)	2,6	2,7	1,2	2,3	1,5	0,4

DATA	10/04/2015	10/04/2015	10/04/2015	15/04/2015	15/04/2015	15/04/2015
Amostra	cont	R1	PVRC	PVLQ	CC1	R1
Concentração (mg/L)	1,60	2,09	4,02	0,42	1,50	2,19
	1,58	2,08	3,96	0,40	1,51	2,17
	1,62	2,09	3,86	0,41	1,49	2,17
	1,67	2,07	3,90	0,40	1,50	2,14
	1,58	2,09	3,89	0,41	1,50	2,14
	1,57	2,10	3,85	0,41	1,50	2,16
	1,51	2,11	3,91	0,40	1,50	2,18
	1,55	2,09	3,83	0,41	1,50	2,16
	1,58	2,08	3,84	0,41	1,51	2,15
	1,58	2,09	3,86	0,41	1,51	2,16
Média	1,58	2,09	3,89	0,41	1,50	2,16
Desvio Padrão (Sri)	4,25E-02	1,08E-02	5,86E-02	4,81E-03	6,54E-03	1,61E-02
CVR (%)	2,7	0,5	1,5	1,2	0,4	0,7

Tabela 15 – Valores das leituras (mg/L) das amostras e padrões e coeficiente de variação de repetibilidade (CVR em %) (continuação).

DATA	15/04/2015	21/04/2015	21/04/2015	21/04/2015	21/04/2015	21/04/2015
Amostra	PVRC	PVLQ	CC1	cont	R1	PVRC
Concentração (mg/L)	4,06	0,43	1,50	1,78	2,18	4,18
	4,02	0,42	1,51	1,66	2,18	4,13
	3,98	0,42	1,50	1,71	2,16	4,08
	4,07	0,42	1,51	1,64	2,17	4,08
	3,98	0,42	1,49	1,66	2,15	4,04
	3,96	0,42	1,50	1,65	2,16	4,01
	3,98	0,42	1,50	1,63	2,14	4,00
	3,99	0,42	1,50	1,64	2,13	4,02
	4,03	0,42	1,50	1,67	2,17	4,02
	4,02	0,42	1,50	1,66	2,12	4,04
Média	4,01	0,42	1,50	1,67	2,16	4,06
Desvio Padrão (Sri)	3,70E-02	4,88E-03	6,28E-03	4,38E-02	2,05E-02	5,81E-02
CVR (%)	0,9	1,2	0,4	2,6	0,9	1,4

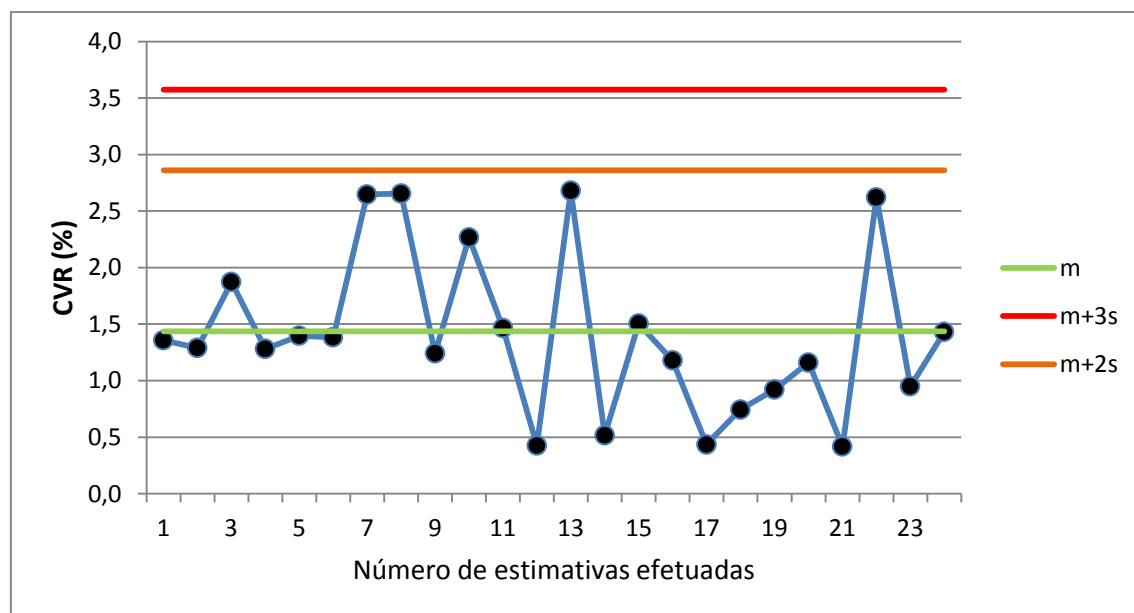


Figura 5 - Carta de controle para os valores estimados de CVR (%), onde m e s são a média e o desvio padrão, respectivamente.

Tabela 16 – Valores das leituras de duplicados (mg/L) e diferença relativa (%).

Data	Amostra	Leituras (mg/L)		Diferença	Média	Dif. relativa (%)
01/04/2015	PVLQ	0,43	0,41	0,01	0,42	3,4
01/04/2015	PVRC	4,03	3,94	0,09	3,99	2,2
01/04/2015	PD	2,15	2,15	0,01	2,15	0,3
01/04/2015	E1	2,45	2,41	0,04	2,43	1,5
02/04/2015	C1	1,18	1,18	0,00	1,18	0,0
01/04/2015	2	1,75	1,73	0,02	1,74	1,4
01/04/2015	cc1	1,45	1,48	0,03	1,47	1,9
01/04/2015	cont	1,68	1,68	0,00	1,68	0,2
01/04/2015	r1	2,07	2,08	0,00	2,07	0,1
08/04/2015	PVLQ	0,41	0,40	0,02	0,40	4,0
08/04/2015	PVRC	4,10	4,02	0,09	4,06	2,1
08/04/2015	2	1,84	1,80	0,04	1,82	2,3
08/04/2015	E1	2,45	2,39	0,06	2,42	2,6
08/04/2015	C1	1,24	1,20	0,03	1,22	2,8
08/04/2015	cc1	1,58	1,54	0,05	1,56	3,0
08/04/2015	cont	1,64	1,72	0,08	1,68	4,8
08/04/2015	r1	2,19	2,10	0,09	2,15	4,1
10/04/2015	PVLQ	0,42	0,41	0,01	0,42	2,9
10/04/2015	PVRC	4,02	3,96	0,05	3,99	1,3
10/04/2015	R1	2,09	2,08	0,01	2,09	0,6
10/04/2015	CONT	1,60	1,58	0,03	1,59	1,7
10/04/2015	CC1	1,45	1,44	0,01	1,44	0,7
15/04/2015	PVLQ	0,42	0,40	0,02	0,41	4,1
15/04/2015	PVRC	4,06	4,02	0,04	4,04	0,9
15/04/2015	R1	2,19	2,17	0,02	2,18	1,0
15/04/2015	CONT	1,84	1,83	0,01	1,84	0,4
15/04/2015	CC1	1,50	1,51	0,01	1,50	0,7
21/04/2015	PVLQ	0,43	0,42	0,01	0,43	1,6
21/04/2015	PVRC	4,18	4,13	0,05	4,16	1,1
21/04/2015	MRC 1643e	7,35	7,34	0,01	7,35	0,1
21/04/2015	R1	2,19	2,17	0,02	2,18	1,0
21/04/2015	CONT	1,66	1,71	0,05	1,68	3,0
21/04/2015	CC1	1,50	1,51	0,01	1,51	0,8

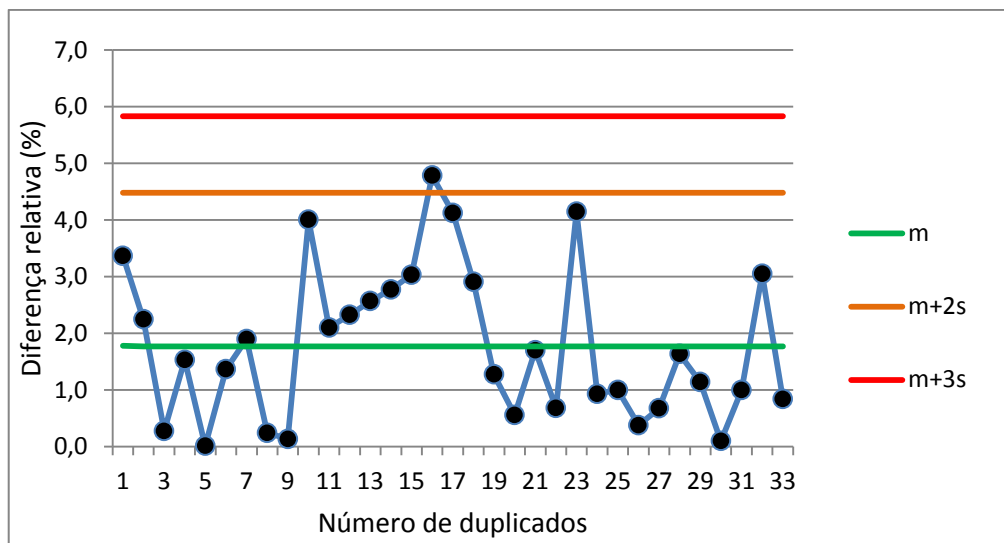


Figura 6 – Carta de controle para os valores das diferenças relativas (%) dos duplicados, onde m e s são a média e o desvio padrão, respectivamente.

Tabela 17 - Valores das leituras dos duplicados (mg/L) usados na estimativa da precisão intermédia.

Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)	
PVLQ	01/04/2015	1	0,43	0,41
		2	0,41	0,41
		3	0,42	0,41
		4	0,41	0,41
		5	0,41	0,42
	08/04/2015	6	0,41	0,40
		7	0,40	0,40
		8	0,40	0,40
		9	0,39	0,40
		10	0,39	0,40
	10/04/2015	11	0,42	0,41
		12	0,40	0,40
		13	0,40	0,40
		14	0,40	0,40
		15	0,41	0,40
	15/04/2015	16	0,42	0,40
		17	0,41	0,40
		18	0,41	0,41
		19	0,40	0,41
		20	0,41	0,41
	21/04/2015	21	0,43	0,42
		22	0,42	0,42
		23	0,42	0,42
		24	0,42	0,42
		25	0,42	0,42

Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)	
CC1	01/04/2015	1	1,45	1,48
		2	1,51	1,49
		3	1,52	1,50
		4	1,51	1,51
		5	1,50	1,51
	08/04/2015	6	1,58	1,54
		7	1,47	1,47
		8	1,46	1,47
		9	1,47	1,49
		10	1,49	1,48
	10/04/2015	11	1,45	1,44
		12	1,45	1,44
		13	1,44	1,43
		14	1,43	1,43
		15	1,44	1,43
	15/04/2015	16	1,50	1,51
		17	1,49	1,50
		18	1,50	1,50
		19	1,50	1,50
		20	1,51	1,51
	21/04/2015	21	1,50	1,51
		22	1,50	1,51
		23	1,49	1,50
		24	1,50	1,50
		25	1,50	1,50

Tabela 18 - Valores das leituras dos duplicados (mg/L) usados na estimativa da precisão intermédia (continuação).

Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)	
cont	01/04/2015	1	1,68	1,68
		2	1,71	1,71
		3	1,67	1,64
		4	1,65	1,66
		5	1,67	1,74
	08/04/2015	6	1,79	1,64
		7	1,72	1,65
		8	1,68	1,65
		9	1,66	1,67
		10	1,65	1,67
	10/04/2015	11	1,60	1,58
		12	1,62	1,67
		13	1,58	1,57
		14	1,51	1,55
		15	1,58	1,58
	21/04/2015	21	1,78	1,66
		22	1,71	1,64
		23	1,66	1,65
		24	1,63	1,64
		25	1,67	1,66

Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)	
R1	01/04/2015	1	2,07	2,08
		2	2,14	2,13
		3	2,15	2,14
		4	2,13	2,13
		5	2,14	2,14
	08/04/2015	6	2,19	2,10
		7	2,11	2,13
		8	2,10	2,12
		9	2,10	2,12
		10	2,13	2,13
	10/04/2015	11	2,09	2,08
		12	2,09	2,07
		13	2,09	2,10
		14	2,11	2,09
		15	2,08	2,09
	15/04/2015	16	2,19	2,17
		17	2,17	2,14
		18	2,14	2,16
		19	2,18	2,16
		20	2,15	2,16
	21/04/2015	21	2,18	2,18
		22	2,16	2,17
		23	2,15	2,16
		24	2,14	2,13
		25	2,17	2,12

Tabela 19- Valores das leituras dos duplicados (mg/L) usados na estimativa da precisão intermédia (continuação).

Amostra	Data	Duplicado	Conc. (mg/L)	
PVRC	01/04/2015	1	4,03	3,94
		2	3,87	3,87
		3	3,93	3,90
		4	3,86	3,89
		5	3,90	3,84
	08/04/2015	6	4,10	4,02
		7	4,00	3,91
		8	3,84	3,83
		9	3,88	3,89
		10	3,86	3,89
	10/04/2015	11	4,02	3,96
		12	3,86	3,90
		13	3,89	3,85
		14	3,91	3,83
		15	3,84	3,86
	15/04/2015	16	4,06	4,02
		17	3,98	4,07
		18	3,98	3,96
		19	3,98	3,99
		20	4,03	4,02
	21/04/2015	21	4,18	4,13
		22	4,08	4,08
		23	4,04	4,01
		24	4,00	4,02
		25	4,02	4,04

Tabela 20 - Valores de precisão intermédia (Si) estimados para cada amostra, considerando o número de dias em que foram realizadas estas determinações e a média das leituras efetuadas.

Amostra	Dias	Média (mg/L)	Si (%)
PVLQ	5	0,41	2,28
CC1	5	1,49	2,12
cont	4	1,65	3,44
R1	5	2,13	1,56
PVRC	5	3,96	2,27

Tabela 21 – Resultados de ECI's (EAA organizados pela RELACRE) para o Mg obtidos pelo LCA e respetiva média robusta (Xrobusta, mg/L), desvio padrão de reprodutibilidade (Srobusto, mg/L), desvio padrão relativo de reprodutibilidade (SR,i) e número de laboratórios participantes em cada ECI.

Mês/ano	LCA - Mg (mg/L)	Xrobusto (mg/L)	Srobusto (mg/L)	SR,i	Nº de laboratórios
mar/09	10,7	12,2	0,5	0,041	48
mai/09	4,61	5,3	0,4	0,075	56
nov/09	0,491	0,49	0,06	0,122	43
mar/10	40,6	39	2	0,051	36
mai/10	0,95	1,1	0,1	0,091	47
set/10	7,4	7,1	0,4	0,056	52
nov/10	16,3	17	1	0,059	27
mai/11	31,4	37	2	0,054	42
set/11	7,99	8,3	0,5	0,060	36
jun/12	3,1	2,9	0,2	0,069	50
set/12	8,2	8,3	0,5	0,060	46
mai/13	1,1	1,1	0,1	0,091	49
set/13	8,4	7,8	0,5	0,064	31
jul/14	4,6	4,9	0,3	0,061	39
nov/14	1,06	1,2	0,1	0,083	53

Tabela 22 - Valores das incertezas relativas (%) para a determinação de Mg em águas de consumo por ICP-OES estimadas através das duas estratégias (ISO 11352).

	Incerteza relativa (%) (Através do MRC)	Incerteza relativa (%) (Através dos ECI's)
u_{RW}	2,28	
u_b	6,45	8,60
u_c	6,84	8,90
Umétodo	13,7	17,8

Anexo IV

Resultados da validação do método de quantificação de antimónio (Sb) por ICP-MS em águas de consumo.

Tabela 1 - Dados da curva de calibração do Sb do dia 19/03/2015

Padrão	Conc. (µg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	3,67E+00	1,15E+00	1,33E+00	2,87E+00	7,50E-01
P1	0,21	1,28E+02	2,37E+01	5,62E+02	5,89E+01	1,78E-03
P2	0,53	3,09E+02	1,80E+01	3,24E+02	4,47E+01	3,08E-03
P3	1,06	6,37E+02	2,63E+01	6,92E+02	6,54E+01	1,44E-03
P4	2,10	1,28E+03	6,64E+01	4,41E+03	1,65E+02	2,27E-04
P5	5,19	3,11E+03	7,15E+01	5,11E+03	1,78E+02	1,96E-04
P6	10,38	6,09E+03	1,23E+02	1,52E+04	3,07E+02	6,56E-05
P7	20,26	1,18E+04	2,23E+02	4,96E+04	5,53E+02	2,02E-05
P8	51,70	3,05E+04	2,27E+02	5,14E+04	5,63E+02	1,95E-05
P9	102,56	6,07E+04	1,73E+03	2,99E+06	4,29E+03	3,35E-07
Soma	193,98	1,15E+05	2,51E+03	3,11E+06	6,23E+03	7,57E-01
Média	19,40	1,15E+04	2,51E+02	3,11E+05	6,23E+02	7,57E-02

Padrão	Conc. (µg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	9,91E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,63E+01	1,32E+03
P1	0,21	2,35E-02	4,86E-03	2,37E-05	3,02E+00	9,09E+00
P2	0,53	4,07E-02	2,14E-02	4,57E-04	1,26E+01	1,58E+02
P3	1,06	1,91E-02	2,02E-02	4,08E-04	1,22E+01	1,48E+02
P4	2,10	2,99E-03	6,29E-03	3,95E-05	3,83E+00	1,47E+01
P5	5,19	2,59E-03	1,34E-02	1,80E-04	8,05E+00	6,49E+01
P6	10,38	8,67E-04	9,00E-03	8,10E-05	5,28E+00	2,79E+01
P7	20,26	2,66E-04	5,40E-03	2,91E-05	3,13E+00	9,83E+00
P8	51,70	2,57E-04	1,33E-02	1,77E-04	7,84E+00	6,14E+01
P9	102,56	4,42E-06	4,54E-04	2,06E-07	2,69E-01	7,22E-02
Soma	193,98	10	9,43E-02	1,40E-03	9,25E+01	1,81E+03
Média	19,40	1	9,43E-03	1,40E-04	9,25E+00	1,81E+02

Padrão	Conc. (µg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Sb] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	1,33E+02	3,69E+00	-2,35E-02	-0,64	-3,99E-05	-
P1	0,21	6,24E-01	1,01E-03	3,87E+02	1,26E+02	2,61E+00	2,03	2,11E-01	2,14
P2	0,53	6,60E+00	1,12E-02	3,88E+03	3,13E+02	-4,52E+00	-1,47	5,17E-01	1,46
P3	1,06	1,29E+01	2,14E-02	7,75E+03	6,27E+02	9,93E+00	1,56	1,07E+00	1,59
P4	2,10	8,05E+00	1,32E-02	4,90E+03	1,24E+03	3,80E+01	2,97	2,16E+00	3,07
P5	5,19	4,18E+01	6,97E-02	2,51E+04	3,06E+03	4,91E+01	1,58	5,27E+00	1,60
P6	10,38	5,48E+01	9,34E-02	3,22E+04	6,12E+03	-3,43E+01	-0,56	1,03E+01	0,56
P7	20,26	6,35E+01	1,09E-01	3,69E+04	1,19E+04	-1,81E+02	-1,54	2,00E+01	1,52
P8	51,70	4,05E+02	6,87E-01	2,39E+05	3,05E+04	1,15E+01	0,04	5,17E+01	0,04
P9	102,56	2,76E+01	4,65E-02	1,63E+04	6,05E+04	2,61E+02	0,43	1,03E+02	0,43
Soma	193,98	6,21E+02	1,05E+00	3,66E+05					
Média	19,40	6,21E+01	1,05E-01	3,66E+04					

Tabela 2 - Dados da curva de calibração do Sb do dia 26/03/2015

Padrão	Conc. (µg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	4,87E+01	1,27E+01	1,61E+02	3,16E+01	6,20E-03
P1	0,20	5,41E+02	7,00E+00	4,90E+01	1,74E+01	2,04E-02
P2	0,51	1,27E+03	3,44E+01	1,18E+03	8,54E+01	8,45E-04
P3	1,05	2,52E+03	6,03E+00	3,63E+01	1,50E+01	2,75E-02
P4	2,00	4,79E+03	6,35E+01	4,03E+03	1,58E+02	2,48E-04
P5	5,17	1,24E+04	3,30E+02	1,09E+05	8,20E+02	9,18E-06
P6	10,10	2,48E+04	6,23E+02	3,88E+05	1,55E+03	2,58E-06
P7	20,30	4,96E+04	7,39E+02	5,46E+05	1,84E+03	1,83E-06
P8	40,60	9,87E+04	1,60E+03	2,57E+06	3,98E+03	3,89E-07
Soma	79,93	1,95E+05	3,42E+03	3,62E+06	8,49E+03	5,52E-02
Média	8,88	2,16E+04	3,80E+02	4,02E+05	9,44E+02	6,14E-03

Padrão	Conc. (µg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	1,01E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,91E+01	2,42E+03
P1	0,20	3,33E+00	6,78E-01	4,60E-01	1,80E+03	3,24E+06
P2	0,51	1,38E-01	7,04E-02	4,95E-03	1,75E+02	3,08E+04
P3	1,05	4,48E+00	4,70E+00	2,20E+01	1,13E+04	1,28E+08
P4	2,00	4,04E-02	8,07E-02	6,52E-03	1,93E+02	3,74E+04
P5	5,17	1,50E-03	7,73E-03	5,98E-05	1,86E+01	3,46E+02
P6	10,10	4,20E-04	4,24E-03	1,80E-05	1,04E+01	1,08E+02
P7	20,30	2,98E-04	6,06E-03	3,67E-05	1,48E+01	2,19E+02
P8	40,60	6,34E-05	2,58E-03	6,63E-06	6,26E+00	3,92E+01
Soma	79,93	9	5,55E+00	2,25E+01	1,36E+04	1,31E+08
Média	8,88	1	6,16E-01	2,50E+00	1,51E+03	1,46E+07

Padrão	Conc. (µg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Sb] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	2,39E+03	5,10E+01	-2,31E+00	-4,75	-9,78E-04	-
P1	0,20	3,67E+02	1,38E-01	9,73E+05	5,34E+02	7,49E+00	1,38	2,07E-01	1,55
P2	0,51	8,97E+01	3,60E-02	2,24E+05	1,26E+03	1,43E+01	1,12	5,17E-01	1,19
P3	1,05	1,18E+04	4,92E+00	2,85E+07	2,53E+03	-5,82E+00	-0,23	1,04E+00	0,24
P4	2,00	3,86E+02	1,61E-01	9,25E+05	4,78E+03	9,07E+00	0,19	2,00E+00	0,19
P5	5,17	9,61E+01	4,00E-02	2,31E+05	1,23E+04	1,61E+02	1,29	5,24E+00	1,31
P6	10,10	1,05E+02	4,28E-02	2,58E+05	2,39E+04	8,33E+02	3,36	1,05E+01	3,49
P7	20,30	3,00E+02	1,23E-01	7,33E+05	4,81E+04	1,50E+03	3,03	2,09E+01	3,13
P8	40,60	2,54E+02	1,05E-01	6,17E+05	9,61E+04	2,58E+03	2,62	4,17E+01	2,69
Soma	79,93	1,34E+04	5,56E+00	3,25E+07					
Média	8,88	1,49E+03	6,18E-01	3,61E+06					

Tabela 3 - Dados da curva de calibração do Sb do dia 09/04/2015

Padrão	Conc. (µg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	3,33E+00	1,53E+00	2,33E+00	3,79E+00	4,29E-01
P1	0,21	4,77E+02	1,27E+01	1,62E+02	3,17E+01	6,16E-03
P2	0,51	1,12E+03	3,68E+01	1,36E+03	9,15E+01	7,37E-04
P3	1,03	2,23E+03	4,27E+01	1,82E+03	1,06E+02	5,49E-04
P4	2,04	4,46E+03	2,74E+01	7,50E+02	6,80E+01	1,33E-03
P5	5,10	1,11E+04	1,48E+02	2,19E+04	3,68E+02	4,56E-05
P6	10,20	2,21E+04	5,71E+02	3,26E+05	1,42E+03	3,07E-06
P7	20,20	4,36E+04	7,30E+02	5,33E+05	1,81E+03	1,88E-06
P8	48,40	1,05E+05	6,86E+02	4,71E+05	1,70E+03	2,12E-06
P9	100,30	2,21E+05	3,66E+03	1,34E+07	9,09E+03	7,47E-08
Soma	187,98	4,12E+05	5,92E+03	1,48E+07	1,47E+04	4,37E-01
Média	18,80	4,12E+04	5,92E+02	1,48E+06	1,47E+03	4,37E-02

Padrão	Conc. (µg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	9,80E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,27E+01	1,07E+03
P1	0,21	1,41E-01	2,90E-02	8,42E-04	6,71E+01	4,51E+03
P2	0,51	1,69E-02	8,63E-03	7,45E-05	1,89E+01	3,57E+02
P3	1,03	1,26E-02	1,29E-02	1,66E-04	2,80E+01	7,87E+02
P4	2,04	3,05E-02	6,22E-02	3,87E-03	1,36E+02	1,85E+04
P5	5,10	1,04E-03	5,32E-03	2,83E-05	1,16E+01	1,33E+02
P6	10,20	7,01E-05	7,15E-04	5,11E-07	1,55E+00	2,40E+00
P7	20,20	4,29E-05	8,67E-04	7,51E-07	1,87E+00	3,50E+00
P8	48,40	4,86E-05	2,35E-03	5,53E-06	5,10E+00	2,60E+01
P9	100,30	1,71E-06	1,71E-04	2,93E-08	3,78E-01	1,43E-01
Soma	187,98	10	1,22E-01	4,99E-03	3,03E+02	2,54E+04
Média	18,80	1	1,22E-02	4,99E-04	3,03E+01	2,54E+03

Padrão	Conc. (µg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Sb] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	1,09E+02	3,69E+00	-3,60E-01	-10,81	-1,65E-04	-
P1	0,21	1,38E+01	5,98E-03	3,20E+04	4,53E+02	2,39E+01	5,02	2,17E-01	5,33
P2	0,51	9,67E+00	4,42E-03	2,12E+04	1,12E+03	5,67E-01	0,05	5,12E-01	0,05
P3	1,03	2,87E+01	1,32E-02	6,27E+04	2,24E+03	-4,02E+00	-0,18	1,02E+00	0,18
P4	2,04	2,78E+02	1,27E-01	6,07E+05	4,45E+03	9,43E+00	0,21	2,05E+00	0,21
P5	5,10	5,89E+01	2,71E-02	1,28E+05	1,11E+04	-3,70E+01	-0,33	5,08E+00	0,33
P6	10,20	1,58E+01	7,29E-03	3,42E+04	2,22E+04	-1,58E+02	-0,72	1,01E+01	0,71
P7	20,20	3,78E+01	1,75E-02	8,16E+04	4,40E+04	-4,15E+02	-0,95	2,00E+01	0,94
P8	48,40	2,47E+02	1,14E-01	5,36E+05	1,06E+05	-4,41E+02	-0,42	4,82E+01	0,42
P9	100,30	3,79E+01	1,72E-02	8,37E+04	2,19E+05	2,75E+03	1,24	1,02E+02	1,26
Soma	187,98	7,27E+02	3,33E-01	1,59E+06					
Média	18,80	7,27E+01	3,33E-02	1,59E+05					

Tabela 4 - Dados da curva de calibração do Sb do dia 23/04/2015

Padrão	Conc. (µg/L)	Média sinal	si	si ²	t*si/M ^{0,5}	1/si ²
P0	0,00	6,67E-01	1,15E+00	1,33E+00	2,87E+00	7,50E-01
P1	0,20	4,73E+01	1,15E+00	1,33E+00	2,87E+00	7,50E-01
P2	0,50	1,17E+02	1,37E+01	1,86E+02	3,39E+01	5,37E-03
P3	1,02	2,19E+02	1,54E+01	2,37E+02	3,82E+01	4,22E-03
P4	2,02	4,35E+02	2,53E+01	6,41E+02	6,29E+01	1,56E-03
P5	5,02	1,09E+03	3,79E+00	1,43E+01	9,40E+00	6,98E-02
P6	9,98	2,14E+03	2,48E+01	6,16E+02	6,17E+01	1,62E-03
P7	19,90	4,65E+03	1,10E+02	1,21E+04	2,73E+02	8,25E-05
P8	50,15	1,13E+04	1,58E+02	2,50E+04	3,93E+02	3,99E-05
P9	100,54	2,23E+04	1,86E+02	3,47E+04	4,63E+02	2,88E-05
Soma	189,33	4,23E+04	5,40E+02	7,35E+04	1,34E+03	1,58E+00
Média	18,93	4,23E+03	5,40E+01	7,35E+03	1,34E+02	1,58E-01

Padrão	Conc. (µg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi) ²	wi*yi	(wi*yi) ²
P0	0,00	4,74E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,16E+00	9,98E+00
P1	0,20	4,74E+00	9,52E-01	9,07E-01	2,24E+02	5,03E+04
P2	0,50	3,39E-02	1,70E-02	2,90E-04	3,98E+00	1,58E+01
P3	1,02	2,67E-02	2,71E-02	7,34E-04	5,84E+00	3,41E+01
P4	2,02	9,85E-03	1,99E-02	3,96E-04	4,29E+00	1,84E+01
P5	5,02	4,41E-01	2,21E+00	4,89E+00	4,79E+02	2,30E+05
P6	9,98	1,03E-02	1,02E-01	1,05E-02	2,19E+01	4,80E+02
P7	19,90	5,21E-04	1,04E-02	1,08E-04	2,42E+00	5,87E+00
P8	50,15	2,52E-04	1,27E-02	1,60E-04	2,84E+00	8,08E+00
P9	100,54	1,82E-04	1,83E-02	3,36E-04	4,06E+00	1,65E+01
Soma	189,33	10	3,37E+00	5,81E+00	7,52E+02	2,81E+05
Média	18,93	1	3,37E-01	5,81E-01	7,52E+01	2,81E+04

Padrão	Conc. (µg/L)	wi*xi*yi	wi*xi ²	wi*yi ²	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Sb] calculada	Erro (%)
P0	0,00	0,00E+00	0,00E+00	2,11E+00	1,85E+00	-1,18E+00	-177,47	-5,44E-03	#DIV/0!
P1	0,20	4,51E+01	1,91E-01	1,06E+04	4,56E+01	1,74E+00	3,69	2,09E-01	3,99
P2	0,50	2,00E+00	8,55E-03	4,67E+02	1,11E+02	6,25E+00	5,32	5,31E-01	5,72
P3	1,02	5,93E+00	2,75E-02	1,28E+03	2,23E+02	-3,94E+00	-1,80	9,98E-01	1,78
P4	2,02	8,67E+00	4,02E-02	1,87E+03	4,42E+02	-6,30E+00	-1,45	1,99E+00	1,43
P5	5,02	2,40E+03	1,11E+01	5,21E+05	1,09E+03	-6,03E+00	-0,55	4,99E+00	0,55
P6	9,98	2,19E+02	1,02E+00	4,68E+04	2,17E+03	-3,72E+01	-1,74	9,81E+00	1,71
P7	19,90	4,82E+01	2,06E-01	1,13E+04	4,33E+03	3,14E+02	6,76	2,13E+01	7,25
P8	50,15	1,43E+02	6,35E-01	3,20E+04	1,09E+04	3,55E+02	3,15	5,18E+01	3,25
P9	100,54	4,09E+02	1,84E+00	9,07E+04	2,19E+04	4,28E+02	1,92	1,03E+02	1,96
Soma	189,33	3,28E+03	1,51E+01	7,16E+05					
Média	18,93	3,28E+02	1,51E+00	7,16E+04					

Tabela 5 - Dados da curva de calibração do Sb do dia 29/04/2015

Padrão	Conc. (µg/L)	Média sinal	si	si^2	t*si/M^0,5	1/si^2
P1	0,21	5,76E+02	2,77E+01	7,69E+02	6,89E+01	1,30E-03
P2	0,52	1,55E+03	4,65E+01	2,17E+03	1,16E+02	4,62E-04
P3	1,02	2,79E+03	3,76E+01	1,42E+03	9,35E+01	7,06E-04
P4	2,01	5,63E+03	2,56E+01	6,57E+02	6,37E+01	1,52E-03
P5	4,99	1,38E+04	1,89E+02	3,58E+04	4,70E+02	2,79E-05
P6	10,40	2,88E+04	2,63E+02	6,94E+04	6,54E+02	1,44E-05
P7	20,30	5,64E+04	6,11E+02	3,74E+05	1,52E+03	2,67E-06
P8	50,40	1,41E+05	1,09E+03	1,19E+06	2,71E+03	8,41E-07
P9	99,80	2,82E+05	8,31E+02	6,90E+05	2,06E+03	1,45E-06
Soma	189,66	5,32E+05	3,12E+03	2,36E+06	7,76E+03	4,04E-03
Média	21,07	5,92E+04	3,47E+02	2,63E+05	8,62E+02	4,49E-04

Padrão	Conc. (µg/L)	wi	wi*xi	(wi*xi)^2	wi*yi	(wi*yi)^2
P1	0,21	2,90E+00	6,09E-01	3,70E-01	1,67E+03	2,78E+06
P2	0,52	1,03E+00	5,38E-01	2,90E-01	1,59E+03	2,53E+06
P3	1,02	1,57E+00	1,61E+00	2,60E+00	4,40E+03	1,93E+07
P4	2,01	3,39E+00	6,83E+00	4,67E+01	1,91E+04	3,65E+08
P5	4,99	6,22E-02	3,10E-01	9,63E-02	8,57E+02	7,35E+05
P6	10,40	3,21E-02	3,34E-01	1,12E-01	9,26E+02	8,58E+05
P7	20,30	5,96E-03	1,21E-01	1,46E-02	3,36E+02	1,13E+05
P8	50,40	1,87E-03	9,45E-02	8,93E-03	2,65E+02	7,02E+04
P9	99,80	3,23E-03	3,22E-01	1,04E-01	9,09E+02	8,27E+05
Soma	189,66	9	1,08E+01	5,03E+01	3,01E+04	3,92E+08
Média	21,07	1	1,20E+00	5,59E+00	3,34E+03	4,36E+07

Padrão	Conc. (µg/L)	wi*xi*yi	wi*xi^2	wi*yi^2	Sinal calc.	Resíduos	Erro residual (%)	[Sb] calculada	Erro (%)
P1	0,21	3,50E+02	1,28E-01	9,60E+05	5,65E+02	1,11E+01	1,92	2,14E-01	1,87
P2	0,52	8,32E+02	2,82E-01	2,46E+06	1,44E+03	1,01E+02	6,56	5,59E-01	6,90
P3	1,02	4,50E+03	1,65E+00	1,23E+07	2,85E+03	-5,80E+01	-2,07	1,00E+00	2,01
P4	2,01	3,85E+04	1,38E+01	1,08E+08	5,63E+03	-5,64E+00	-0,10	2,01E+00	0,10
P5	4,99	4,27E+03	1,55E+00	1,18E+07	1,40E+04	-2,15E+02	-1,56	4,91E+00	1,53
P6	10,40	9,63E+03	3,47E+00	2,67E+07	2,92E+04	-3,70E+02	-1,28	1,03E+01	1,26
P7	20,30	6,82E+03	2,46E+00	1,90E+07	5,70E+04	-6,47E+02	-1,15	2,01E+01	1,13
P8	50,40	1,34E+04	4,76E+00	3,74E+07	1,42E+05	-3,03E+02	-0,21	5,03E+01	0,21
P9	99,80	9,08E+04	3,22E+01	2,56E+08	2,80E+05	1,14E+03	0,41	1,00E+02	0,41
Soma	189,66	1,69E+05	6,02E+01	4,74E+08					
Média	21,07	1,88E+04	6,69E+00	5,27E+07					

Tabela 6 - Declive, ordenada na origem e coeficiente de correlação das retas de calibração utilizadas para o estudo de validação do Sb.

Data	Declive	Ordenada na origem	Coeficiente de correlação
19/03/2015	589,5	3,69	0,99997
26/03/2015	2365	50,98	0,99992
09/04/2015	2180	3,69	0,99996
23/04/2015	217,6	1,85	0,99995
29/04/2015	2810	-25,58	0,99996

Tabela 7 - Valores do branco de leitura ($\mu\text{g/L}$) para o método de quantificação de Sb em águas de consumo humano por ICP-MS.

Análise de brancos			Análise de brancos		
Número	Data	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	Número	Data	Conc. ($\mu\text{g/L}$)
1	19/03/2015	0,01	36	23/04/2015	0,09
2	19/03/2015	0,02	37	23/04/2015	0,03
3	19/03/2015	0,00	38	23/04/2015	0,02
4	26/03/2015	0,14	39	23/04/2015	0,02
5	26/03/2015	0,07	40	23/04/2015	0,14
6	26/03/2015	0,05	41	23/04/2015	0,05
7	26/03/2015	0,04	42	23/04/2015	0,14
8	26/03/2015	0,02	43	23/04/2015	0,12
9	26/03/2015	0,06	44	23/04/2015	0,13
10	26/03/2015	0,02	45	23/04/2015	0,06
11	26/03/2015	0,09	46	23/04/2015	0,15
12	26/03/2015	0,10	47	29/04/2015	0,12
13	09/04/2015	0,05	48	29/04/2015	0,08
14	09/04/2015	0,08	49	29/04/2015	0,04
15	09/04/2015	0,05	50	29/04/2015	0,04
16	09/04/2015	0,07	51	29/04/2015	0,09
17	09/04/2015	0,05	52	29/04/2015	0,05
18	09/04/2015	0,04	53	29/04/2015	0,03
19	09/04/2015	0,03	54	29/04/2015	0,03
20	09/04/2015	0,04	55	29/04/2015	0,08
21	09/04/2015	0,03	56	29/04/2015	0,06
22	09/04/2015	0,03	57	29/04/2015	0,04
23	09/04/2015	0,02	58	29/04/2015	0,03
24	09/04/2015	0,02	59	29/04/2015	0,03
25	09/04/2015	0,03	60	29/04/2015	0,08
26	09/04/2015	0,02	61	29/04/2015	0,05
27	09/04/2015	0,02	62	29/04/2015	0,04
28	09/04/2015	0,02	63	29/04/2015	0,03
29	23/04/2015	0,11	64	29/04/2015	0,05
30	23/04/2015	0,08	65	29/04/2015	0,14
31	23/04/2015	0,07	66	29/04/2015	0,16
32	23/04/2015	0,08	67	29/04/2015	0,11
33	23/04/2015	0,02			
34	23/04/2015	0,02			
35	23/04/2015	0,01			

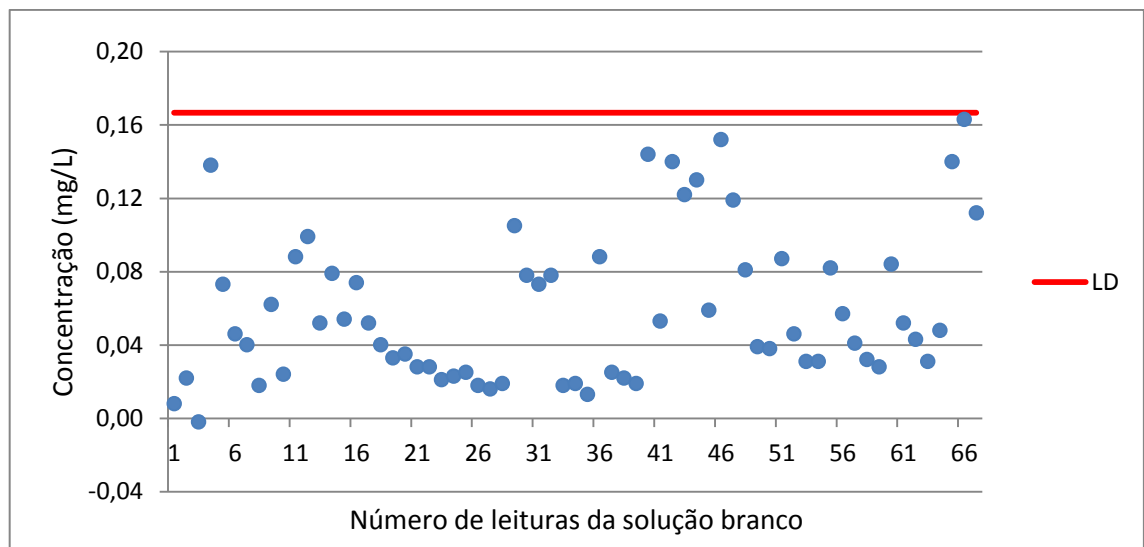


Figura 1 - Concentração das soluções de branco (mg/L) e valor do limite de detecção (LD)

Tabela 8 - Valores das leituras do padrão de verificação do limite de quantificação (PVLQ em mg/L) e respectivo erro de justeza (%).

Leitura	Data	Conc. esperada (µg/L)	Conc. lida (µg/L)	Erro de justeza (%)
1	26/03/2015	0,50	0,58	16,0
2	26/03/2015	0,50	0,54	8,4
3	26/03/2015	0,50	0,53	6,6
4	26/03/2015	0,50	0,54	8,8
5	26/03/2015	0,50	0,52	4,8
6	26/03/2015	0,50	0,52	3,6
7	26/03/2015	0,50	0,52	3,6
8	26/03/2015	0,50	0,51	1,4
9	09/04/2015	0,50	0,51	1,2
10	09/04/2015	0,50	0,58	15,4
11	09/04/2015	0,50	0,55	10,2
12	09/04/2015	0,50	0,54	7,2
13	09/04/2015	0,50	0,52	4,8
14	09/04/2015	0,50	0,52	3,2
15	09/04/2015	0,50	0,53	5,4
16	23/04/2015	0,50	0,57	13,2
17	23/04/2015	0,50	0,61	21,4
18	23/04/2015	0,50	0,55	10,6
19	23/04/2015	0,50	0,54	7,8
20	23/04/2015	0,50	0,54	8,0
21	23/04/2015	0,50	0,56	12,0
22	23/04/2015	0,50	0,54	8,8
23	23/04/2015	0,50	0,53	6,8
24	23/04/2015	0,50	0,59	17,8
25	23/04/2015	0,50	0,58	16,0
26	23/04/2015	0,50	0,54	7,4
27	29/04/2015	0,50	0,55	10,4
28	29/04/2015	0,50	0,53	6,2
29	29/04/2015	0,50	0,53	6,4
30	29/04/2015	0,50	0,51	2,4
31	29/04/2015	0,50	0,53	5,8
32	29/04/2015	0,50	0,54	7,8
33	29/04/2015	0,50	0,52	3,2
34	29/04/2015	0,50	0,53	5,2
35	29/04/2015	0,50	0,50	0,4
36	29/04/2015	0,50	0,52	4,4
37	29/04/2015	0,50	0,50	0,6

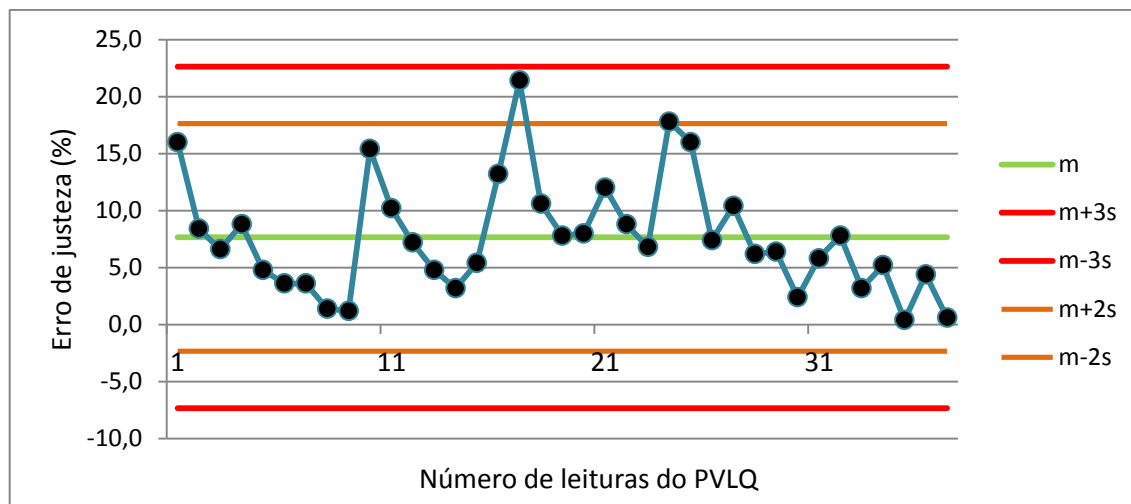


Figura 2 – Carta de controlo para o PVLQ do Sb quantificado por ICP-MS, onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

Tabela 9 – Valores das recuperações (%) para o estudo dos efeitos de matriz para o Sb em águas de consumo humano por ICP-MS.

Data	Amostra	Leituras ($\mu\text{g/L}$)		Vol. adic. amostra (mL)	Vol. adic. padrão (mL)	Conc. padrão ($\mu\text{g/L}$)	Recuperação (%)
		Directa	Reforçada				
26/03/2015	A	8,82	17,57	10,00	0,010	10000	88
26/03/2015	B	16,25	35,46	10,00	0,020	10000	96
26/03/2015	C	5,04	56,84	10,00	0,050	10000	104
09/04/2015	A	8,96	22,82	10,00	0,015	10000	92
09/04/2015	B	16,64	26,58	10,00	0,010	10000	100
09/04/2015	B	16,73	26,48	10,00	0,010	10000	98
09/04/2015	C	5,22	19,99	10,00	0,015	10000	99
09/04/2015	C	5,16	19,62	10,00	0,015	10000	97
23/04/2015	A	9,51	19,31	10,00	0,010	10000	98
23/04/2015	A	9,40	18,66	10,00	0,010	10000	93
23/04/2015	B	16,97	38,96	10,00	0,020	10000	110
23/04/2015	B	16,20	33,80	10,00	0,020	10000	88
23/04/2015	C	5,51	54,29	10,00	0,050	10000	98
23/04/2015	C	5,15	51,33	10,00	0,050	10000	93
29/04/2015	A	9,54	19,06	10,00	0,010	10000	95
29/04/2015	A	9,48	18,35	10,00	0,010	10000	89
29/04/2015	B	17,36	38,94	10,00	0,020	10000	108
29/04/2015	C	5,44	59,46	10,00	0,050	10000	109
29/04/2015	C	5,38	48,75	10,00	0,050	10000	87

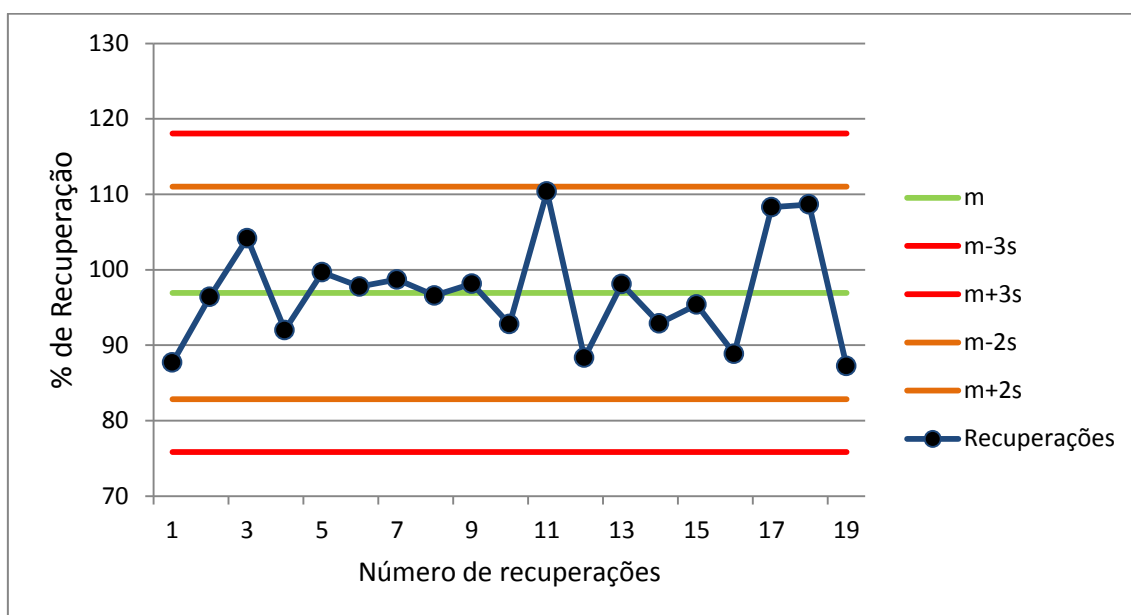


Figura 3 - Carta de controlo para as % de recuperação para o Sb em águas de consumo. Onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

Tabela 10- Dados das leituras de Sb no MRC NIST 1643e e respetivo erro de justeza (%) (o certificado deste MRC apresenta para o Sb um valor de referência de 29,15 $\mu\text{g/L}$ com uma incerteza de 0,305 $\mu\text{g/L}$ para um fator de expansão de 2)

Data	Conc. lida ($\mu\text{g/L}$)	Erro de justeza (%)
19/03/2015	26,34	-9,6
19/03/2015	25,55	-12,3
19/03/2015	25,73	-11,7
26/03/2015	25,52	-12,5
26/03/2015	23,23	-20,3
09/04/2015	25,25	-13,0
23/04/2015	28,58	-1,9
23/04/2015	26,96	-7,5
23/04/2015	23,16	-20,5
29/04/2015	26,49	-9,1
29/04/2015	24,81	-14,9

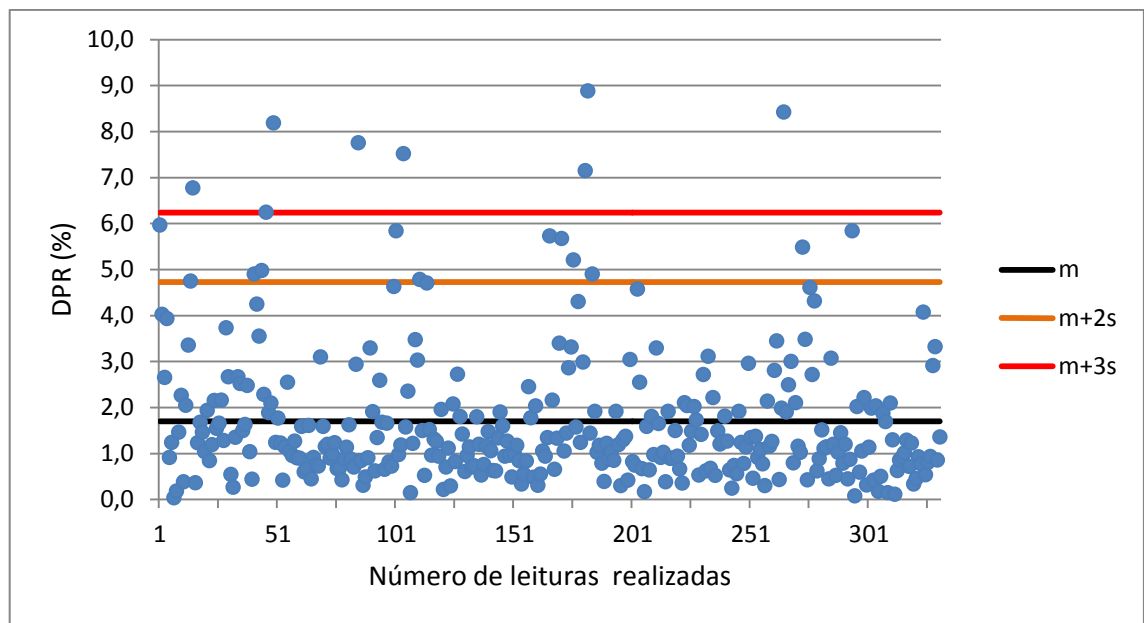


Figura 4 – Carta de controlo dos valores da % de desvio padrão relativo (DPR), onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente, do conjunto de 331 valores.

Tabela 11 – Valores das leituras ($\mu\text{g/L}$) das amostras e coeficiente de variação de repetibilidade (CVR em %).

DATA	09/04/2015	09/04/2015	09/04/2015	23/04/2015	23/04/2015	23/04/2015
Amostra	C	A	B	C	A	B
Concentração ($\mu\text{g/L}$)	5,14	8,96	16,44	5,51	9,51	17,11
	5,22	9,13	16,40	5,50	9,52	16,97
	5,15	9,09	16,67	5,53	9,51	17,21
	5,20	9,03	16,67	5,51	9,59	16,90
	5,24	8,99	16,64	5,38	9,49	17,04
	5,17	9,19	16,64	5,40	9,54	16,95
	5,15	8,99	16,75	5,35	9,40	16,58
	5,14	9,05	16,65	5,23	9,10	16,50
	5,24	9,06	16,73	5,12	9,09	16,20
	5,16	9,05	16,76	5,15	9,01	15,86
Média	5,18	9,05	16,64	5,37	9,38	16,73
Desvio Padrão (Sri)	3,95E-02	7,00E-02	1,22E-01	1,54E-01	2,20E-01	4,37E-01
CVR (%)	0,8	0,8	0,7	2,9	2,3	2,6

Tabela 12 – Valores das leituras ($\mu\text{g/L}$) das amostras e coeficiente de variação de repetibilidade (CVR em %) (continuação).

DATA	29/04/2015	29/04/2015	29/04/2015
Amostra	C	A	B
Concentração ($\mu\text{g/L}$)	5,40	9,33	17,36
	5,37	9,58	17,15
	5,48	9,53	17,17
	5,44	9,52	17,19
	5,48	9,54	17,17
	5,43	9,52	17,08
	5,44	9,48	17,08
	5,37	9,39	16,94
	5,32	9,35	16,75
	5,38	9,29	16,64
Média	5,41	9,45	17,05
Desvio Padrão (Sri)	5,16E-02	1,02E-01	2,18E-01
CVR (%)	1,0	1,1	1,3

Tabela 13 - Valores das leituras de duplicados ($\mu\text{g/L}$) e diferença relativa (%).

Data	Amostra	Leituras ($\mu\text{g/L}$)		Diferença	Média	Dif. relativa (%)
19/03/2015	pvc	51,96	52,85	0,89	52,41	1,7
19/03/2015	r x8	1,53	1,43	0,10	1,48	6,8
26/03/2015	PLQ1 25-03-1	0,58	0,54	0,04	0,56	6,8
26/03/2015	PVRC	35,25	33,85	1,40	34,55	4,1
26/03/2015	A	8,82	8,73	0,09	8,77	1,0
26/03/2015	B	16,82	16,58	0,24	16,70	1,4
26/03/2015	C	5,17	5,17	0,00	5,17	0,0
09/04/2015	PLQB1 9-4	0,52	0,53	0,01	0,53	1,9
09/04/2015	PVRC	38,97	38,66	0,31	38,82	0,8
09/04/2015	R1	0,51	0,52	0,02	0,51	3,5
09/04/2015	CC2	0,84	0,86	0,02	0,85	2,1
09/04/2015	A	8,96	9,13	0,17	9,04	1,9
09/04/2015	B	16,44	16,40	0,04	16,42	0,2
09/04/2015	C	5,14	5,22	0,07	5,18	1,4
23/04/2015	PLQ1 16-04-1	0,57	0,61	0,04	0,59	7,0
23/04/2015	PVRC	51,46	51,96	0,50	51,71	1,0
23/04/2015	A	9,51	9,52	0,00	9,52	0,0
23/04/2015	B	17,11	16,97	0,14	17,04	0,8
23/04/2015	C	5,51	5,50	0,01	5,50	0,1
29/04/2015	PLQ1 16-04-1	0,55	0,53	0,02	0,54	3,9
29/04/2015	PVRC	50,18	49,75	0,43	49,97	0,9
29/04/2015	A	9,33	9,58	0,24	9,46	2,6
29/04/2015	B	17,36	17,15	0,21	17,26	1,2
29/04/2015	C	5,40	5,37	0,03	5,38	0,5

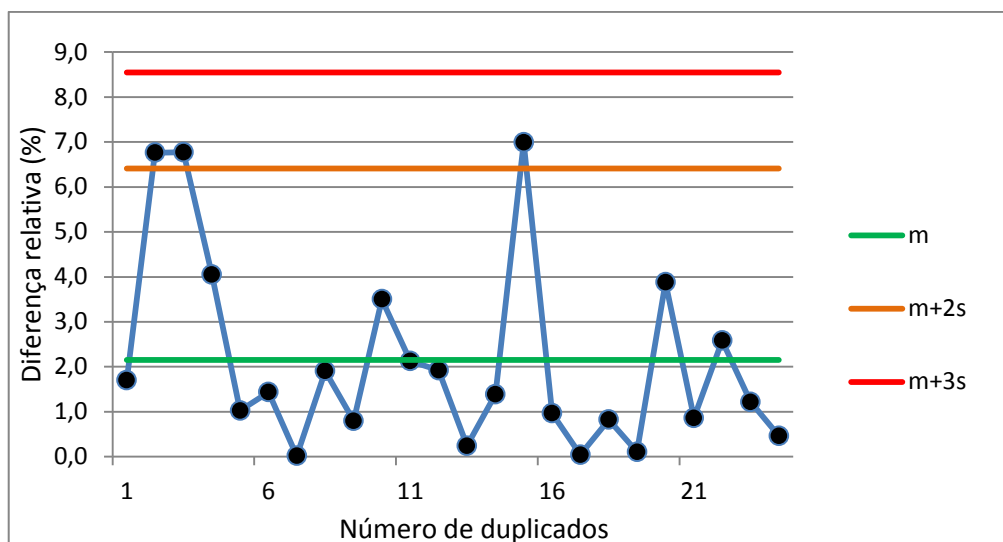


Figura 5 - Carta de controlo para os valores das diferenças relativas (%) dos duplicados, onde m e s são a média e o desvio padrão, respetivamente.

Tabela 14- Valores das leituras dos duplicados ($\mu\text{g/L}$) usados na estimativa da precisão intermédia.

Amostra	Data	Duplicado	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	
C	09/04/2015	1	5,14	5,22
		2	5,15	5,20
		3	5,24	5,17
		4	5,15	5,14
		5	5,24	5,16
	23/04/2015	6	5,51	5,50
		7	5,53	5,51
		8	5,38	5,40
		9	5,35	5,23
		10	5,12	5,15
	29/04/2015	11	5,40	5,37
		12	5,48	5,44
		13	5,48	5,43
		14	5,44	5,37
		15	5,32	5,38

Tabela 15- Valores das leituras dos duplicados ($\mu\text{g/L}$) usados na estimativa da precisão intermédia (continuação).

Amostra	Data	Duplicado	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	
A	09/04/2015	1	8,96	9,13
		2	9,09	9,03
		3	8,99	9,19
		4	8,99	9,05
		5	9,06	9,05
	23/04/2015	6	9,51	9,52
		7	9,51	9,59
		8	9,49	9,54
		9	9,40	9,10
		10	9,09	9,01
	29/04/2015	11	9,33	9,58
		12	9,53	9,52
		13	9,54	9,52
		14	9,48	9,39
		15	9,35	9,29

Amostra	Data	Duplicado	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	
B	09/04/2015	1	16,44	16,40
		2	16,67	16,67
		3	16,64	16,64
		4	16,75	16,65
		5	16,73	16,76
	23/04/2015	6	17,11	16,97
		7	17,21	16,90
		8	17,04	16,95
		9	16,58	16,50
		10	16,20	15,86
	29/04/2015	11	17,36	17,15
		12	17,17	17,19
		13	17,17	17,08
		14	17,08	16,94
		15	16,75	16,64

Tabela 16 - Valores de precisão intermédia (Si em %) estimados para cada amostra, considerando o número de dias em que foram realizadas estas determinações e a média (µg/L) das leituras efetuadas.

Amostra	Dias	Média (µg/L)	Si (%)
C	3	5,32	2,63
A	3	9,29	2,46
B	3	16,81	2,02

Tabela 17 – Resultados de ECI's (EAA organizados pela RELACRE) para o Sb obtidos pelo LCA e respetiva média robusta (Xrobusta, mg/L), desvio padrão de reprodutibilidade (Srobusto, mg/L), desvio padrão relativo de reprodutibilidade (SR,i) e número de laboratórios participantes em cada ECI.

Mês/ano	LCA - Sb (µg/L)	Xrobusto (µg/L)	Srobusto (µg/L)	SR,i	Nº de laboratórios
mar/09	5,04	5,1	0,7	0,14	22
mai/09	2,19	2,3	0,2	0,09	25
mar/10	3	3,5	0,6	0,17	15
mai/10	3,3	3,6	0,5	0,14	23
set/10	3,2	3,5	0,4	0,11	16
nov/10	5,1	5,0	0,5	0,10	16
mar/11	2,6	2,9	0,3	0,10	17
mai/11	6,2	6,8	0,4	0,06	18
set/11	4,6	5,3	0,7	0,13	13
jun/12	4,09	4,3	0,4	0,09	23
set/12	4,63	4,5	0,6	0,13	18
mai/13	2,11	2,1	0,1	0,05	23
set/13	1,2	1,2	0,1	0,08	15
jul/14	4,3	4,5	0,5	0,11	15
nov/14	1,22	2,4	1,2	0,50	23

Tabela 18 - Valores das incertezas relativas (%) para a determinação de Sb em águas de consumo por ICP-MS estimadas através das duas estratégias (ISO 11352).

	Incerteza relativa (%) (Através do MRC)	Incerteza relativa (%) (Através dos ECI's)
u _{rw}	6,10	
ub	12,32	15,12
uc	13,75	16,30
Umétodo	27,5	32,6